

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

**Estudio de envejecimiento térmico y por radiación de
pinturas nivel I utilizadas en centrales nucleares de
potencia (*)**

por Ing. Sebastián Pablo Percossi Bossero

Director/a

**Ing. Jorge Zorrilla
Dra. Patricia Eisenberg**

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

República Argentina

2021

1. AGRADECIMIENTOS

A mis directores, el Ing. Jorge Zorrilla y la Dra. Patricia Eisenberg por haber puesto todo su conocimiento y experiencia en guiarme en la realización de este trabajo tan amplio e interdisciplinario. A la Lic. Cristina Inocenti y su equipo de trabajo de INTI Plásticos (Gisela Escalante, María Ferioli, Camila Paz Gueler) por la buena predisposición, entusiasmo y su gran entendimiento de todos los ensayos realizados. A la Lic. Mónica Pinto e Iván Tovi por haberme abierto las puertas de INTI Tratamientos Superficiales y ponerse a disposición siempre que lo necesite. A Víctor Raverta y Gustavo Sosa de la PISI por permitirme irradiar muestras y brindarme soporte en todo el proceso de irradiación. A mis compañeros y compañeras de la Gerencia de Coordinación de Proyectos Especiales CNEA-NASA (Elvio Antonaccio, Noelia Klein, Esteban Maita, Carla García) por haberme acompañado durante todo el proceso y brindarme soporte cada vez que lo necesité, en especial a Gerónimo Travi por haber trabajado arduamente en acondicionar en tiempo y forma el Laboratorio de Ensayos de Simulación de Accidentes con Vapor (LESAV) y por haber puesto su minucioso entendimiento de todas las instalaciones del mismo durante el ensayo.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, la Universidad Nacional de General San Martín y al Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sábato" por haberme otorgado la beca que me permitió continuar mi formación académica.

A mis compañeros y compañeras de maestría por todos los gratos momentos compartidos durante todo este tiempo.

Finalmente, a mi familia y amigos, en especial, a mi mamá Patricia, mi papá Carlos, mi hermano Federico, mi amigo Christian y mi novia Eugenia por su apoyo incondicional durante estos 2 años el cual me motivo continuamente a seguir y cumplir el objetivo.

2. RESUMEN

Los recubrimientos protectores base epoxi (pinturas) han sido utilizados ampliamente en la industria nuclear para dar protección tanto a las estructuras edilicias como a distintos equipos y componentes frente a la corrosión y contaminación por radio nucleídos. Dado que existen grandes áreas dentro de la contención del reactor que tendrán aplicado el recubrimiento, si ocurriese una masiva pérdida de adhesión de la pintura al sustrato de acero al carbono, los fragmentos podrían acumularse en ciertos componentes pudiendo comprometer seriamente el funcionamiento de los mismos. Es por esto que el recubrimiento debe ser capaz de mantener su integridad física y química en posibles escenarios de aumento de temperatura, presión, humedad y condiciones radiológicas.

Teniendo en cuenta lo antes dicho, se desarrolló e implementó un programa integral de ensayos de pinturas para ambientes específicos de la Central Argentina de Elementos Modulares (CAREM25), donde en primera instancia, se caracterizaron dos recubrimientos A y B para luego someterlos a una secuencia lógica de ensayos con el objetivo de simular las condiciones de envejecimiento que tendrían en los distintos escenarios que podrían presentarse en dicha central. Para tal fin se utilizaron modelos representativos acelerados de envejecimiento tanto térmico como por radiación y con ellos se pudo predecir lo que ocurrirá con los recubrimientos dentro de 15 y 40 años.

Palabras claves: recubrimientos epoxi, CAREM25, envejecimiento, radiación, temperatura.

3. ABSTRACT

Epoxy coatings have been widely used in the nuclear industry to protect both building structures and various equipment and components against corrosion and contamination by radionuclides. Since there are large areas within the containment of the reactor that will have the coating applied, if a massive loss of adhesion of the paint to the carbon steel substrate occurs, the fragments could accumulate in certain components and could seriously compromise their operation. This is why the coating must be able to maintain its physical and chemical integrity in possible scenarios of increased temperature, pressure, humidity and radiological conditions.

Taking into account the aforementioned, a comprehensive paint testing program was developed and implemented for specific environments of the Central Argentina de Elementos Modulares (CAREM25), where in the first instance, two coatings A and B were characterized and then subjected to a test sequence in order to simulate the aging conditions that they would have in the different scenarios that could occur in the nuclear power plant. For this purpose, representative accelerated thermal and radiation aging models were used and with them it was possible to predict what will happen to the coatings in 15 and 40 years.

Key words: epoxy coatings, CAREM25, aging, radiation, temperature.

4. ÍNDICE

1.	AGRADECIMIENTOS.....	2
2.	RESUMEN	3
3.	ABSTRACT	4
4.	ÍNDICE.....	5
5.	INTRODUCCIÓN.....	9
6.	MARCO TEÓRICO.....	10
6.1	Proyecto CAREM25. Generalidades. [2], [3]	10
6.1.1	Piletas de Supresión (PS) [4].....	11
6.2	Conceptos básicos para la calificación de equipos y/o componentes [1], [5], [6].....	13
6.3	Recubrimientos epoxi [11] [12] [13] [14] [15].....	15
6.3.1	Polímeros Termoestables [8]	15
6.3.2	Resinas epoxi [16]	15
6.3.3	Proceso de entrecruzamiento de las resinas epoxi.....	17
6.4	Mecanismos de envejecimiento de materiales poliméricos [19], [20], [21].....	18
6.4.1	Definición y efectos básicos del envejecimiento.	18
6.4.2	Condiciones básicas para que ocurra el envejecimiento.	19
6.4.3	Identificación de los principales mecanismos de envejecimiento.	19
6.4.3.1	Mecanismos de envejecimiento químico.....	19
6.4.3.2	Mecanismos de envejecimiento físico.	21
6.4.3.3	Efecto sinérgico [19]:.....	22
6.4.4	Herramientas para la identificación de los mecanismos de envejecimiento.....	22
6.4.4.1	Diagrama de predominio.	22
6.4.4.2	Modelo de Arrhenius.	24
6.4.4.3	Modelo de extrapolación potencial para envejecimiento por radiación [20]. 25	
6.5	Comportamiento de las resinas epoxi frente a la radiación gamma [23] [24].....	25
6.6	Comportamiento de las resinas epoxi frente a la temperatura [27], [28] [29]	27
7.	MARCO METODOLÓGICO.....	30
7.1	Preámbulo de la metodología propuesta	30
7.2	Justificación de la secuencia adoptada.	30
7.3	Condiciones ambientales normales y anormales.....	31
7.3.1	Condiciones ambientales normales.	31
7.3.1.1	Temperatura, humedad relativa y presión.	31
7.3.1.2	Tasa de dosis y dosis integrada a 40 años.....	32
7.3.2	Condiciones ambientales anormales o de accidente [33].	32
7.3.2.1	Evolución de la Temperatura [33]......	33

7.3.2.2	Evolución de la Presión [33].	34
7.3.2.3	Evolución de la humedad.	35
7.3.2.4	Evolución de las condiciones radiológicas.	35
7.4	Planteo y diagrama general de la experimentación.	38
7.5	Material	40
7.6	Caracterización a través de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). 45	
7.6.1	Breve introducción a la técnica.	45
7.6.2	Objetivo de su utilización.	45
7.7	Caracterización a través de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	46
7.7.1	Breve introducción a la técnica.	46
7.7.2	Objetivo de su utilización.	46
7.1	Envejecimiento por radiación con una fuente de Cobalto 60 en la planta de irradiación semi industrial (PISI) del Centro Atómico Ezeiza.	47
7.1.1	Criterio de irradiación.	48
7.1.1.1	Dosis total acumulada.	49
7.1.1.2	Tasa de dosis.	50
7.1.1.3	Dosimetría.	51
7.2	Cálculo de los tiempos de envejecimiento térmico siguiendo un modelo tipo Arrhenius.	52
7.2.1	Envejecimientos térmicos según los tiempos calculados	53
7.3	Caracterización Intermedia a través de FTIR y DSC.	54
7.4	Ensayo de adhesión [37].	54
7.4.1	Breve introducción a la técnica.	54
7.4.2	Objetivo de su utilización.	55
7.5	Ensayo de simulación de un accidente base de diseño (DBA) o de pérdida de refrigerante del primario (LOCA).	56
7.5.1	Perfil de temperatura corregido según los márgenes aplicados.	59
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	61
8.1	Caracterización inicial a través de FTIR.	61
8.1.1	Discusión	62
8.1	Caracterización inicial a través de DSC.	62
8.1.1	Recubrimiento A.	63
8.1.2	Recubrimiento B.	64
8.1.3	Discusión	65
8.2	Dosimetría e irradiación con una fuente de Co 60.	65
8.3	Cálculo de los tiempos de envejecimiento térmico.	67

8.3.1	Programa de envejecimiento térmico para el recubrimiento A.	68
8.3.2	Programa de envejecimiento térmico para el recubrimiento B.	68
8.3.3	Discusión	69
8.4	Caracterización Intermedia a través de FTIR.....	70
8.4.1	Discusión	71
8.5	Caracterización intermedia a través de DSC.	71
8.5.1	Consideraciones previas.....	71
8.5.2	Recubrimiento A envejecido a 15 años.....	72
8.5.2.1	Discusión	75
8.5.3	Recubrimiento B envejecido a 15 años.....	76
8.5.4	Discusión	79
8.6	Ensayo de adhesión.....	80
8.6.1	Consideraciones previas.....	80
8.6.2	Recubrimiento A.....	80
8.6.2.1	Discusión	83
8.6.3	Recubrimiento B.....	84
8.6.3.1	Discusión	86
8.7	Ensayo LOCA.....	87
8.7.1	Consideraciones previas.....	87
8.7.2	Perfil de temperatura medido y objetivo.....	87
8.7.3	Inspección visual de las muestras luego del ensayo	89
8.7.4	Recubrimiento A.....	90
8.7.4.1	Discusión	90
8.7.5	Recubrimiento B.....	91
8.7.5.1	Discusión	91
9.	CONCLUSIONES	92
9.1	Respecto al Recubrimiento A	92
9.2	Respecto al Recubrimiento B	92
10.	COMENTARIOS FINALES	93
11.	Referencias.....	94
12.	Anexo A: Verificación de la homogeneidad de los hornos de convección forzada.	97
13.	Anexo B Descripción detallada del LESAV	100
13.1	Descripción de la instalación.....	100
13.1.1	Sistema de provisión de vapor	101
13.1.2	Sistema de provisión de agua destilada	101
13.1.3	Sistema de venteo.....	101

13.1.4	Sistema de drenajes	102
13.1.5	Sistema de control y adquisición de datos.....	102
13.1.6	Tablero de mando	102
14.	Anexo C: Metodología de cálculo de las energías de activación de los dos recubrimientos	103
14.1	Calculo de incertidumbres de las energías de activación	109
14.1.1	Incertidumbre de la energía de activación para el Recubrimiento A.....	110
14.1.2	Incertidumbre de la energía de activación para el Recubrimiento B.....	111

5. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos protectores base epoxi (pinturas) han sido utilizados ampliamente en la industria nuclear para dar protección tanto a las estructuras edilicias como a distintos equipos y componentes frente a la corrosión y contaminación por radio nucleídos. Es importante destacar que el organismo internacional de energía atómica (OIEA/IAEA) establece que debe haber un programa de calificación para verificar que todos los equipos y/o componentes importantes para la seguridad sean capaces de realizar sus funciones previstas cuando sea necesario, esto abarca tanto las condiciones normales de operación como las anormales o de accidente [1].

Dado que existen grandes áreas dentro de la contención del reactor que tendrán aplicado el recubrimiento, si ocurriese una masiva pérdida de adhesión de la pintura al sustrato de acero al carbono, los fragmentos podrían acumularse en ciertos componentes como bombas, filtros o cañerías, pertenecientes a los sistemas de seguridad del reactor, pudiendo comprometer seriamente el funcionamiento de los mismos. Es por esto que el recubrimiento debe ser capaz de mantener su integridad física y química en posibles escenarios de aumento de temperatura, presión, humedad y condiciones radiológicas.

Para poder analizar y validar de manera exhaustiva es de fundamental importancia considerar los efectos de la degradación del material en cuestión o envejecimiento causados por las variables ambientales de operación y de accidente mencionadas.

Teniendo en cuenta lo antes dicho, se desarrolló e implementó un programa integral de ensayos de pinturas para ambientes específicos de la Central Argentina de Elementos Modulares (CAREM25), donde en primera instancia, se caracterizaron dos recubrimientos A y B para luego someterlos a una secuencia lógica de ensayos con el objetivo de simular las condiciones de envejecimiento que tendrían en los distintos escenarios que podrían presentarse en dicha central. Para tal fin se utilizaron modelos representativos acelerados de envejecimiento tanto térmico como por radiación y con ellos se pudo predecir lo que ocurrirá con los recubrimientos dentro de 15 y 40 años.

6. MARCO TEÓRICO

El presente capítulo tiene como principal objetivo brindarle al lector una noción elemental de los conceptos teóricos necesarios para la comprensión del trabajo realizado. Dado que el mismo es sumamente interdisciplinario, se dividirá por secciones, para luego exponer la relación entre las mismas.

La primera sección consta de una breve introducción al proyecto CAREM25, centrándose en las Piletas de Supresión (PS) que es el sitio donde irá aplicado alguno de los dos recubrimientos analizados en el presente trabajo. La segunda se dedicará a plasmar los conceptos fundamentales para la calificación de equipos y componentes según el organismo internacional de energía atómica (OIEA). La tercera se abocará a describir las características principales de los recubrimientos superficiales de base epoxi. Finalmente, en la cuarta sección se describen los principales mecanismos de degradación de dichos recubrimientos al estar expuestos a radiación gamma y temperatura.

6.1 Proyecto CAREM25. Generalidades. [2], [3]

El proyecto CAREM25, tiene una gran proyección para el abastecimiento eléctrico de zonas alejadas de los grandes centros urbanos o de polos fabriles e industriales con alto consumo de energía, ya que es un reactor modular de baja potencia [4]. Esto posibilita la descentralización de la generación, permitiendo un diseño de redes potencialmente independientes al sistema interconectado. El mismo es un SMR (por su sigla en inglés *Small Modular Reactor*) o Reactor Modular Pequeño, los cuales poseen características de ingeniería avanzadas como sus sistemas pasivos de seguridad [4], los que permiten entre otras cosas disponer de **36 horas de periodo de gracia**. Se entiende por periodo de gracia al tiempo posterior a un evento base de diseño en el cual las condiciones de planta permanecen controladas sin ningún tipo de sistema activo. Esta particularidad del diseño del CAREM25 lo hace intrínsecamente seguro. A continuación, se presenta una imagen del estado actual del proyecto.



Figura 1: obra civil del CAREM25.

En particular, la central CAREM25 está pensada para la generación de electricidad en bajas y medianas potencias, y presentan una innovadora clase de reactor debido a que simplifican ciertos criterios generales con los que han sido diseñados la mayoría de los reactores nucleares que existen en la actualidad. Dicho prototipo será capaz de generar una potencia eléctrica superior a los 32 MW lo que permitiría abastecer, como ejemplo de equivalencia, a una población de aproximadamente 120 mil habitantes [4].

6.1.1 Piletas de Supresión (PS) [4].

Las PS son grandes volúmenes que contienen agua desmineralizada las cuales están dentro de la contención del reactor como se puede ver en la figura 2.

aproximadamente 40 °C, cumplir con especificaciones físicas, químicas y radiológicas, y deberá tener circulación periódica a fin de mantener la temperatura mencionada [3]. Por otro lado, contendrán tres cuartos de su volumen con agua desmineralizada y un cuarto con aire, esto plantea tres hipotéticos casos de exposición de los recubrimientos a estudiar:

1. Inmersión total en agua desmineralizada.
2. Contacto únicamente con aire (correspondiente al estudio).
3. Contacto con agua y aire en simultáneo, en la interfaz aire/agua desmineralizada.

Dado que el material seleccionado para las PS fue acero al carbono (ver figura 3), será necesario la aplicación de algún recubrimiento para protegerlas frente a la corrosión, es por esto, que el presente estudio evaluará exhaustivamente dos posibles recubrimientos base epoxi, simulando a través de modelos acelerados de envejecimiento las futuras condiciones ambientales con el objetivo de lograr vislumbrar cual será más idóneo para dicha condición.

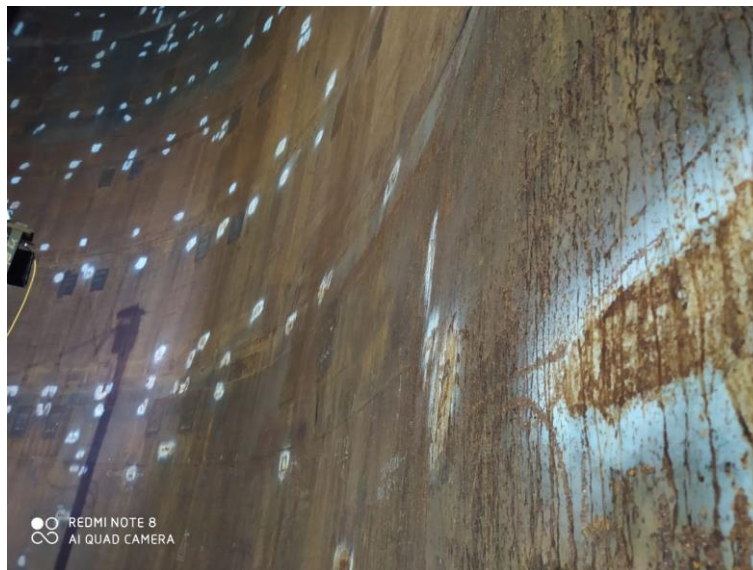


Figura 3: acero al carbono seleccionado donde se aplicará alguno de los dos recubrimientos.

6.2 Conceptos básicos para la calificación de equipos y/o componentes [1], [5], [6]

El proceso de calificación debe confirmar que los equipos y/o componentes importantes para la seguridad sean capaces, durante toda su vida útil, de efectuar sus funciones cuando éstas sean requeridas en todas las condiciones ambientales postuladas inicialmente, incluyendo los accidentes. El concepto de condiciones ambientales incluye todas las variables presentes en el sistema de estudio, como pueden ser la temperatura, radiación, humedad, entre otras. Dicho proceso consta de tres etapas [7]:

1. Definición de las variables de entrada
2. Realización de la calificación
3. Preservación dicha calificación

La primera etapa provee de información crucial para la calificación, la cual implica definir cuáles equipos y/o componentes importantes para la seguridad de la planta nuclear necesitan ser calificados y cuáles son las condiciones normales de operación y las anormales. La segunda etapa involucra todas las actividades necesarias para el desarrollo de dicha calificación. Los métodos más usuales para efectuarla son [7], [8] [9], [10]:

a) Ensayos de Tipo

Este tipo de calificación (método preferido en la documentación de IEEE [10]) se refiere a la realización de una serie de ensayos al equipo y/o componente el cual debe ser representativo y donde se somete al mismo a condiciones ambientales y/o operacionales similares a las que tendrá en servicio. De esta manera se simulan (en general con modelos acelerados de envejecimiento) los efectos que las distintas variables ambientales tendrán sobre los materiales. En este caso se utiliza un plan de ensayos secuencial (ver marco metodológico), el cual abarca tanto las condiciones normales de operación (envejecimiento por radiación y temperatura) como las anormales (LOCA, con sus respectivas evoluciones de temperatura, presión, condiciones radiológicas, entre otras).

b) Experiencia operativa

La misma puede ser una fuente de datos importante para establecer la calificación de los equipos existentes durante condiciones similares a las condiciones normales en las centrales nucleares en funcionamiento. La información de rendimiento del equipo y/o componente en las pruebas preoperativas de la central nuclear, las pruebas de vigilancia periódicas y el funcionamiento continuo en condiciones normales se puede utilizar para establecer la calificación de equipos expuestos a condiciones de servicio similares.

c) Análisis

Este tipo de calificación requiere de la construcción de un modelo analítico válido que tenga en cuenta las variables más relevantes y que responda a la influencia que las condiciones de servicio y de accidente tendrán en el material de estudio. El mismo tiene que estar respaldado por leyes físicas, ensayos previos o experiencia operativa.

Una vez realizada la calificación por alguno de los métodos mencionados, la última etapa se ocupa de preservar la misma a través de tareas de mantenimiento, monitoreo de los equipos y de las condiciones de servicio, modificaciones de planta, entre otras.

En el caso de esta tesis, se utilizará la opción a) ya que se poseen muestras representativas de dos recubrimientos distintos, y de esta manera se intentará calificar el componente para las condiciones de servicio y para las de accidente.

6.3 Recubrimientos epoxi [11] [12] [13] [14] [15]

6.3.1 Polímeros Termoestables [8]

Son materiales poliméricos que adquieren un estado final reticulado (entrecruzado), que los hace insolubles e incapaces de fundir. A estos materiales se llega partiendo de materias primas de bajo peso molecular de las que se obtiene, en una primera fase, un producto intermedio (pre polímero), muy poco o nada reticulado, todavía capaz de fundir y fluir. La reticulación espacial que da lugar a la formación de la macromolécula termoestable tiene lugar por reacción química denominada curado.

Ya que no funden y no reblandecen son materiales que presentan muy buenas propiedades a elevadas temperaturas. Junto con su alta resistencia térmica presentan alta resistencia química, rigidez, dureza superficial, buena estabilidad dimensional, entre otras ventajas [8].

6.3.2 Resinas epoxi [16]

Desde el punto de vista químico, las resinas epoxi son aquellas que contienen más de un grupo epoxi capaces de ser transformados en la forma termoestable mediante entrecruzamiento de las diferentes cadenas poliméricas. La estructura química del grupo epoxi se puede visualizar en la Figura 4.

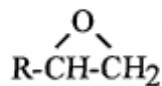


Figura 4: estructura química del anillo epoxi.

El término resina epoxi se utiliza tanto para nombrar al prepolímero como al polímero reticulado. En cuanto a su síntesis los métodos más utilizados industrialmente son la reacción de halohidrinatas en medios básicos, y la oxidación de compuestos insaturados mediante un perácido. A pesar de que existen numerosas resinas epoxi, más del 90% de la producción se realiza a través de la reacción entre el 2,2'-bis-(p-hidroxifenil)-propano (más conocido como **Bisfenol A**) y la **epiclorhidrina**, que son las materias primas para la fabricación de las resinas convencionales [9]. El Bisfenol A es el

compuesto más fácilmente obtenible a partir de acetona y fenol en presencia de un catalizador ácido. Dicha reacción se muestra en la Figura 5.

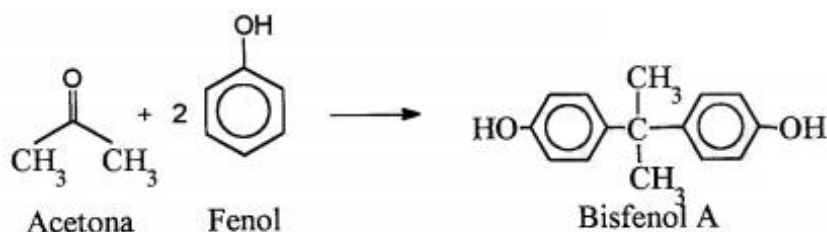


Figura 5: reacción de formación del Bisfenol A.

También se suelen preparar resinas epoxi a partir del Bisfenol F, aunque no es tan común debido a que su síntesis, producida a partir de formaldehído y fenol, suele generar como producto mayoritario la formación de resinas fenólicas y no Bisfenol F. Dicha reacción se puede visualizar en la figura 6.

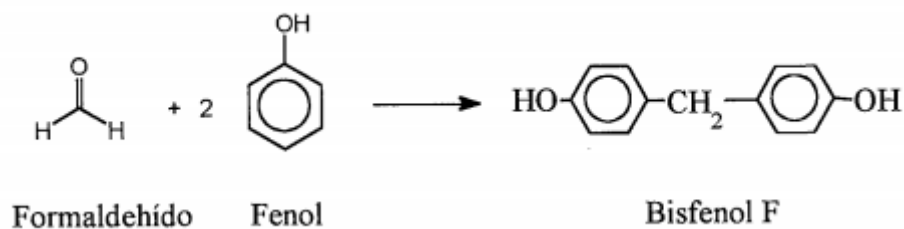


Figura 6: reacción de formación del Bisfenol F.

El proceso de obtención del otro reactivo necesario para la polimerización de la resina epoxi, la epiclorhidrina, inicia con un proceso de cloración de un propileno para obtener cloruro de alilo, el cual se trata con ácido hipocloroso para generar halohidrina que con hidróxido de calcio conduce a la formación del enlace epóxido, como se puede visualizar en la figura 7.

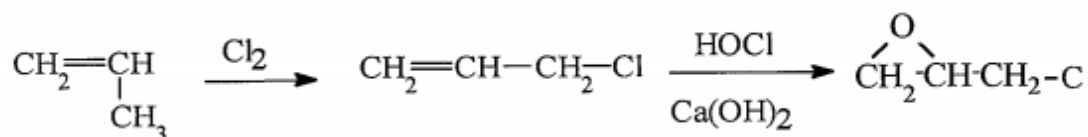


Figura 7: reacción de formación de epiclorhidrina.

Este producto es de vital importancia ya que el anillo epoxi reacciona muy fácilmente con distintos compuestos como los fenoles y alcoholes. La reacción que tiene lugar para

producir el pre polímero epoxi consiste en la reacción del hidrógeno fenólico del Bisfenol A con la epiclorhidrina generando la eliminación de un halogenuro de hidrógeno por cada grupo fenol, lo cual conduce al polímero epoxi (ver Figura 8).

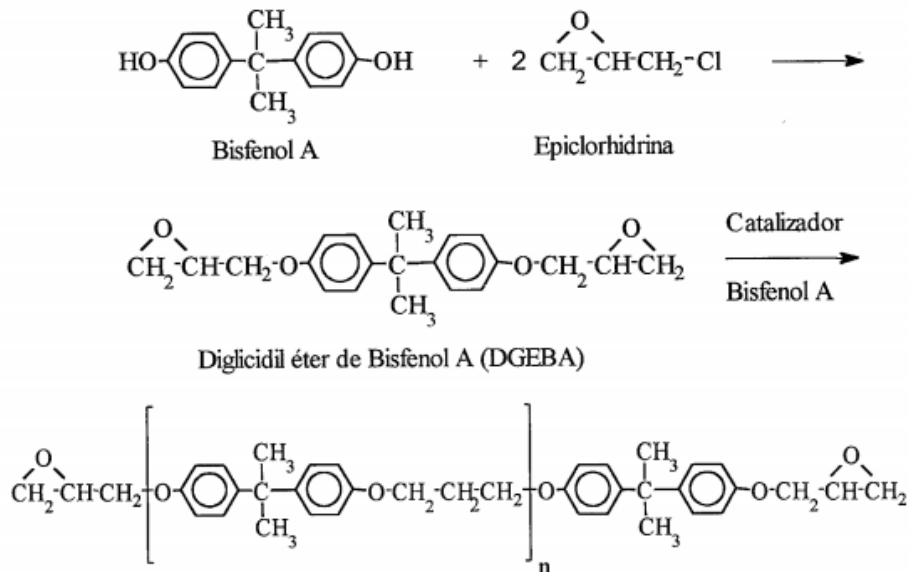


Figura 8: reacción completa de formación del DGEBA.

A medida que va avanzando la reacción con el aporte de más Bisfenol A, se van abriendo anillos epoxi para formar enlaces éter. La resina más simple, primer miembro de la serie ($n = 0$), es el éter diglicidílico de Bisfenol A (DGEBA), el cual se tomará como referencia para los análisis posteriores.

6.3.3 Proceso de entrecruzamiento de las resinas epoxi.

En la mayoría de sus aplicaciones, las resinas epoxi deben ser transformadas en materiales termoestables, constituidos por una red tridimensional de cadenas moleculares sin punto de fusión. Esto se consigue mediante un proceso de reticulación o entrecruzamiento, pasando de un líquido viscoso o un sólido muy frágil de pequeño peso molecular a un material polimérico resistente y tenaz. La estructura tridimensional está compuesta por segmentos que incluyen tanto al anillo epoxi como al agente de curado. Este proceso se denomina curado o endurecimiento y se inicia por la adición de determinados agentes. El entrecruzamiento de las resinas epoxi puede llevarse a cabo mediante dos mecanismos diferentes [17], [18]:

1. Los grupos epoxi reaccionan con los grupos hidroxilo de la propia resina para dar lugar a homopolímeros. En este caso, se utilizan catalizadores para acelerar el proceso.
2. Los grupos epoxi pueden reaccionar con los hidrógenos activos de otras moléculas que pueden actuar como entrecruzantes activos con o sin la ayuda de catalizadores.

Al final del proceso estos agentes de entrecruzamiento quedarán integrados en la estructura polimérica, influenciando en gran medida, en las propiedades finales de la resina entrecruzada.

6.4 Mecanismos de envejecimiento de materiales poliméricos [19], [20], [21]

En esta sección se explicarán primero los mecanismos de envejecimiento más probables en materiales poliméricos, seguido de los modelos y/o criterios de envejecimiento acelerado tanto por temperatura como por radiación utilizados, y finalmente el comportamiento particular de los recubrimientos epoxi frente a temperatura y radiación gamma.

6.4.1 Definición y efectos básicos del envejecimiento.

Las condiciones ambientales de servicio inducirán procesos químicos y físicos a nivel molecular en el material que afectan las propiedades y características del mismo. Estos procesos son los denominados mecanismos de envejecimiento. Las consecuencias a nivel macroscópico son un lento e irreversible cambio en las propiedades mecánicas del material, pudiendo llevar el mismo a una falla funcional [19]. Por ejemplo, en los recubrimientos protectores el principal cambio a nivel macroscópico es la pérdida de adhesión (ya sea entre capas de pintura o entre el sustrato de acero al carbono y el recubrimiento), es decir que pueden presentarse dos grandes grupos de modos de falla los cuales se mencionan a continuación [37]:

1. Fallas en la interfase del acero al carbono/recubrimiento, como pueden ser la generación de ampollas o descascaramientos.
2. Fallas en la intrafase del recubrimiento, como pueden ser delaminaciones o fallas de cohesión entre capas de pintura.

Los mecanismos de envejecimiento pueden incluir varios mecanismos elementales que pueden tener efectos acumulativos, competitivos, sinérgicos y/o antagónicos. Las dos grandes categorías de estos mecanismos (química y física) suelen distinguirse respecto a si implican o no un cambio en la estructura química de las cadenas macromoleculares [19].

6.4.2 Condiciones básicas para que ocurra el envejecimiento.

El envejecimiento de materiales poliméricos depende principalmente de tres factores [19]:

1. El polímero mismo (incluyendo las condiciones de procesamiento y curado).
2. Las condiciones ambientales de pre-servicio y servicio.
3. La escala de tiempo (generalmente periodos largos).

El primero se refiere a las características intrínsecas del polímero, es decir a su composición, ya que las variaciones en la formulación pueden afectar tanto a la tasa de envejecimiento térmico como a la dosis máxima admisible de envejecimiento por radiación. Por otro lado, el segundo se refiere a las variables antes y durante el servicio, a las cuales el polímero fue expuesto, como pueden ser la temperatura, radiación, humedad, entre otras, mientras la tercera hace alusión al tiempo total de exposición a dichas variables durante el servicio.

6.4.3 Identificación de los principales mecanismos de envejecimiento.

Como se mencionó, se puede hacer una distinción entre los mecanismos de envejecimiento químico, los cuales afectan la estructura molecular del material, y físicos, seguidamente se explicarán cada uno de ellos.

6.4.3.1 Mecanismos de envejecimiento químico

Los principales mecanismos de envejecimiento químico son los siguientes:

- a) Escisión de cadenas macromoleculares [19]: se crean dos nuevas cadenas después de la ruptura de una. Esto suele darse por escisión de radicales alcoxilo o peróxido. A continuación, se muestra esquemáticamente en la figura 9:

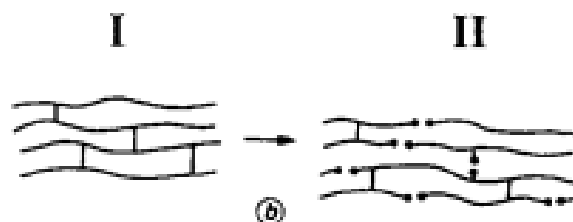


Figura 9: esquema de escisión de cadenas [19].

- b) Reacción de reticulación o Cross-linking [19]: Corresponde a un proceso de formación de un enlace covalente de dos macromoléculas adyacentes. A medida que el número de enlaces cruzados aumenta, también lo hace la densidad de dichos enlaces formando una red tridimensional como puede verse en la siguiente figura:

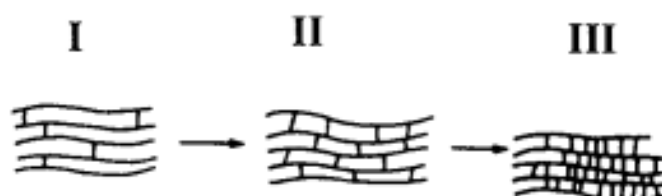


Figura 10: esquema de cross-linking [19].

- c) Reacción de oxidación [19]: este es un mecanismo de cadena de radicales libres cuya serie clásica de reacción se puede visualizar en las siguientes etapas:

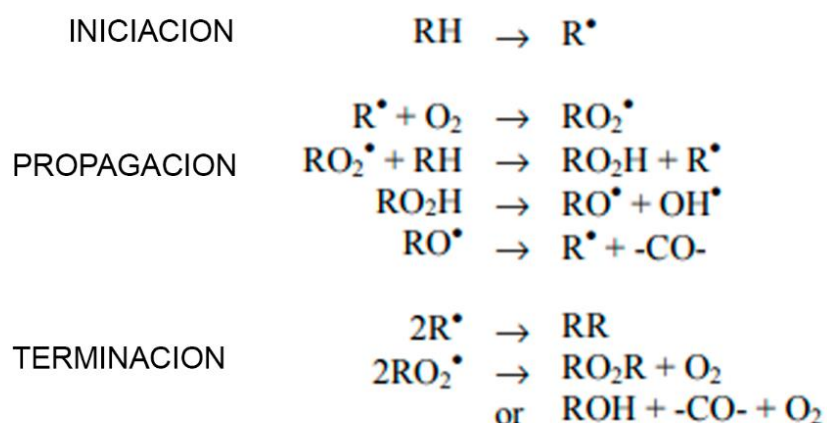


Figura 11: Esquema básico de la reacción de oxidación [19].

Etapa inicial: formación de los radicales libres.

Etapa de propagación: formación de radicales peróxidos e hidroperóxidos.

Etapa de ramificación de la cadena: descomposición de hidroperóxidos.

Etapa final: desactivación de los radicales en productos inertes (alcoholes, ácidos, etcétera).

La etapa inicial conduce a la formación de especies reactivas (radicales libres) debido a la ruptura de un enlace covalente por efecto de la temperatura y/o radiación. Luego la oxidación puede conducir tanto a la escisión de cadenas como a la reticulación

dependiendo de la cinética mencionada en los pasos anteriormente explicados. Esta cinética depende en gran medida de los aditivos presentes en el compuesto polimérico y por ende variará con la formulación del material.

Un caso particular de dicha reacción de oxidación es el proceso controlado por la difusión de oxígeno [19], donde la cinética del envejecimiento se rige por la difusión del mismo, cuando la tasa de iniciación de radicales libres es más rápida que la tasa de disolución de oxígeno en el material polimérico. Este comportamiento conduce a un perfil de concentración de productos de oxidación en el espesor del material. Estos procesos dependen de la permeabilidad al oxígeno por parte del polímero, la tasa de dosis de radiación y el espesor de la muestra.

La oxidación limitada por difusión es el primer tipo de efecto generado por la tasa de dosis de radiación en el envejecimiento de polímeros. Este proceso también podría ocurrir en el envejecimiento térmico de los mismos.

6.4.3.2 Mecanismos de envejecimiento físico.

Los principales mecanismos de envejecimiento físico son los siguientes:

- a) Migración de plastificantes [19]: los plastificantes migrarán hasta la superficie del material, producto de la temperatura, radiación o alguna otra condición ambiental y se evaporarán en la superficie del mismo. Luego, la superficie se rellenará mediante difusión de plastificante desde el núcleo, como se muestra esquemáticamente en la figura 12. Puede haber cierta competencia entre estos dos regímenes cinéticos (evaporación y difusión), dependiendo de la temperatura. Este mecanismo de envejecimiento es de particular interés en los materiales a base de PVC, que normalmente tienen un alto contenido de plastificante.

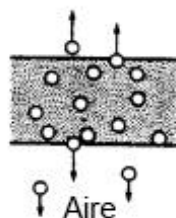


Figura 12: Esquema de evaporación y difusión de plastificantes [19].

- b) Migración de plastificantes [19]: La migración de plastificantes ocurre hasta que se alcanza el equilibrio correspondiente a una distribución uniforme de cada plastificante en cada material.

6.4.3.3 Efecto sinérgico [19]:

Este efecto se observa en varios materiales poliméricos cuando los efectos combinados de las condiciones ambientales son mayores que los efectos individuales aplicados de forma separada. Es particularmente evidente en la combinación de envejecimiento térmico y por radiación para varios polímeros.

6.4.4 Herramientas para la identificación de los mecanismos de envejecimiento.

La identificación de los mecanismos de envejecimiento dominantes se puede realizar a través del estudio de muestras significativas que se han sometido a un programa de envejecimiento acelerado de laboratorio o que se han extraído de una central nuclear. Los métodos de caracterización más comunes son los siguientes [19]:

- Ensayos mecánicos: adhesión al sustrato, alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción, módulo de compresión.
- Medidas eléctricas: resistencia de aislación, rigidez dieléctrica.
- Pruebas físicas y químicas: espectroscopia FTIR, DSC para medir el tiempo y temperatura de inicio de oxidación (OIT y OOT), TGA para medir la pérdida de masa, entre otras.

En este caso se utilizarán tres técnicas, el FTIR con la finalidad de realizar una comparación de los espectros obtenidos y de esa manera poder obtener información de los posibles cambios químicos, el DSC para poder analizar la evolución de la OOT y el ensayo de adhesión al sustrato de acero al carbono para visualizar la variación de dicha propiedad en los distintos casos de envejecimiento. Entonces, la identificación de dichos mecanismos será posible siguiendo el cambio de varias propiedades del material con el tiempo.

6.4.4.1 Diagrama de predominio.

La Figura 13 es una representación esquemática de los diferentes dominios de envejecimiento que pueden ocurrir en un material polimérico, representados en función de la tasa de dosis ($\ln(I)$) y la temperatura ($1/T$) (principales variables ambientales presentes en el estudio). Los mecanismos de envejecimiento implicados se describen a continuación [19]:

- I) El dominio I es controlado por un proceso de envejecimiento por radiación homogénea.
- II) El dominio II es controlado por envejecimiento térmico homogéneo.
- III) El dominio III es un proceso de envejecimiento mixto, tanto por radiación como térmico y representa una región límite entre los dominios I y II.
- IV) El dominio IV representa la región dominada por procesos controlados por difusión.

Cabe aclarar que la principal condición para la validez del envejecimiento acelerado es que las condiciones del mismo estén en el mismo dominio que las condiciones del envejecimiento en servicio, ya que, si no se respeta esta condición, se estarían introduciendo incertidumbres que deberían ser salvadas incluyendo un margen adicional.

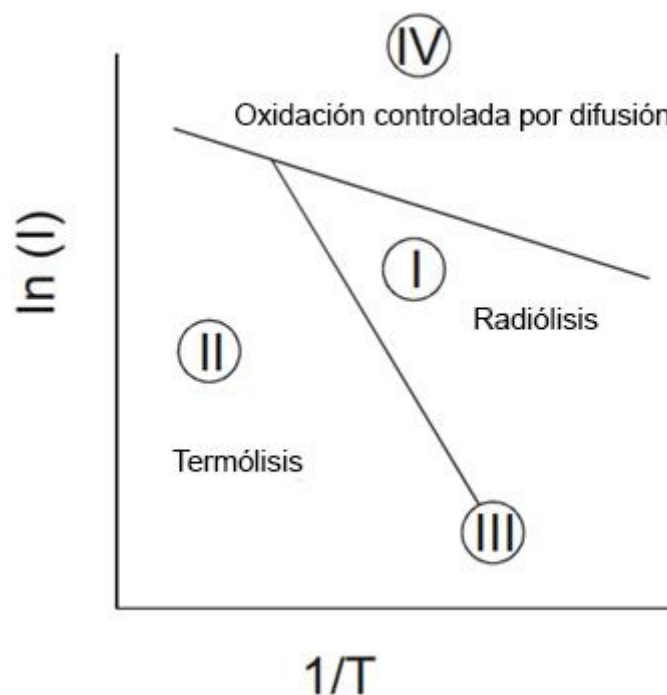


Figura 13: Diagrama esquemático donde se presentan los dominios de los mecanismos de envejecimiento para las diferentes condiciones de la tasa de dosis (I) y la temperatura (T) [19].

Dado que en el caso de estudio de esta tesis se supone inicialmente que existe envejecimiento mixto (zona III), es necesario proponer modelos acelerados para las dos variables ambientales, es decir temperatura y radiación gamma, con el objetivo de simular de forma representativa lo que ocurrirá en servicio. El impacto que dichas variables ambientales tienen sobre los recubrimientos se confirmará o rechazará en el capítulo de resultados y discusión.

6.4.4.2 Modelo de Arrhenius.

El modelo de Arrhenius es frecuentemente utilizado para predecir el tiempo de vida de materiales expuestos a envejecimiento térmico [20]. El mismo asume que la velocidad de envejecimiento térmico desciende con la inversa de la temperatura, de modo que la cinética del proceso (k) puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$K = A e^{E_a/RT}$$

Figura 14: ecuación de Arrhenius [20].

Donde K es la constante de velocidad a la cual varía una determinada propiedad, A es una constante dependiente del material ensayado, E_a es la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Un gráfico de la velocidad de reacción en escala logarítmica contra $1/T$ debería producir una línea recta cuya pendiente está determinada por la energía de activación (E_a) [20]. Dicha variable controla la sensibilidad a la temperatura de la tasa de degradación, la misma es una característica propia del material y permanece relativamente constante dentro de determinados rangos de temperatura como puede visualizarse en la figura 15.

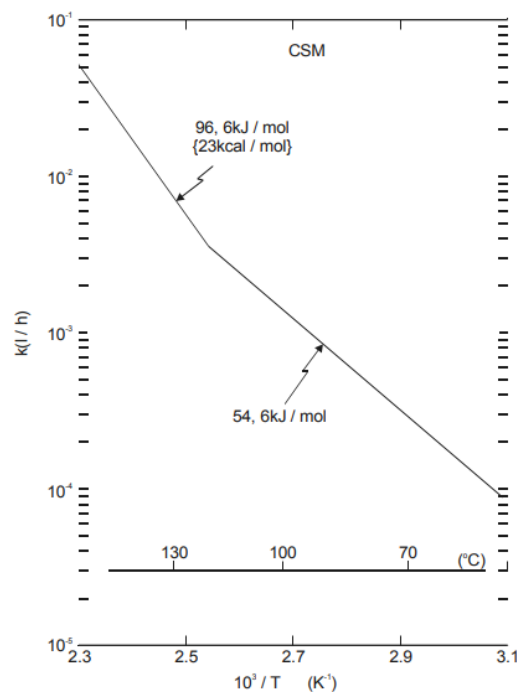


Figura 15: Gráfico de Arrhenius para la tasa de degradación térmica donde puede verse la relación lineal en dos rangos distintos del material CSM [19].

Este es el modelo representativo que se utiliza para realizar envejecimientos térmicos acelerados de los dos recubrimientos.

6.4.4.3 Modelo de extrapolación potencial para envejecimiento por radiación [20].

Este modelo se utiliza para realizar los envejecimientos acelerados por radiación de los dos recubrimientos, el mismo sigue una ley de potencia simple como se puede visualizar en la siguiente ecuación [20]:

$$\text{Dosis daño equivalente} = K\dot{D}^n$$

Figura 16: ecuación correspondiente al modelo DED (dose to equivalent damage o dosis de daño equivalente) [20].

Siendo \dot{D} la tasa de dosis y K y n parámetros específicos del material, donde n típicamente está en el rango de 0 a 0,3. Para materiales sin efecto de la tasa de dosis, el parámetro n será igual a cero y el daño es función de la dosis total absorbida únicamente [20].

En este caso particular, dado que el espesor total de recubrimiento en ambos casos es menor a 1 mm [19], y que solo se evalúan los mismos y no sus respectivos sustratos, se puede asumir que para todas las tasas de dosis correspondientes estipuladas en la norma ASTM D 4082 – 02 [22] (hasta 10 kGy/h), el proceso de oxidación será homogéneo, es por esto que se puede admitir un factor $n=0$ y en consecuencia el daño será función únicamente de la dosis total absorbida como se mencionó antes.

6.5 Comportamiento de las resinas epoxi frente a la radiación gamma [23] [24]

El principal mecanismo de envejecimiento de las resinas epoxi expuestas a radiación gamma es la oxidación controlada por difusión, donde el oxígeno en el interior del material es consumido en la generación de capas de óxido internas y a su vez el oxígeno de la atmósfera reacciona con los radicales libres generados por la radiación ionizante formando grupos carbonilos, es decir oxidación superficial. Esto puede verse de forma esquemática en la figura 17.

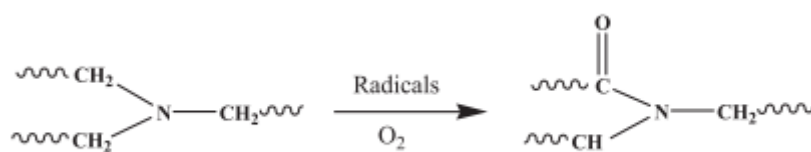


Figura 17: Formación de radicales libres por radiación gamma [25].

Este fenómeno se puede dividir en dos grandes casos desde el punto de vista del espesor de las muestras, aquel que corresponde a muestras gruesas (mayor a 1 mm de capa total) y aquel que corresponde a muestras delgadas (menor a 1 mm) [19]. En el primer caso, las capas profundas estarán sometidas a envejecimiento radioquímico anaeróbico, dando lugar a una degradación heterogénea (si la tasa de dosis no es lo suficientemente baja), mientras que en el segundo caso las capas sufrirán oxidación y puede considerarse dicho envejecimiento como homogéneo [25].

A su vez, se espera que las reacciones radioquímicas o de oxidación influyan en las propiedades termo mecánicas (principalmente variación en la adhesión del recubrimiento al sustrato) solo si inducen cambios en la reticulación del material, tales cambios pueden resultar únicamente de escisiones de cadenas o de eventos de *cross-linking*, los cuales son esperables durante la irradiación [25].

A continuación, se ejemplifica como se evidencia el daño causado por los procesos antes descritos en las resinas epoxis. La figura 18 muestra el espectro infrarrojo para el material DGEBA irradiado a una tasa de dosis de 2 kGy/h, donde se observa que con el aumento de la dosis total acumulada aparece un nuevo pico característico a 1722 cm⁻¹ que puede atribuirse a la formación de butanona [25].

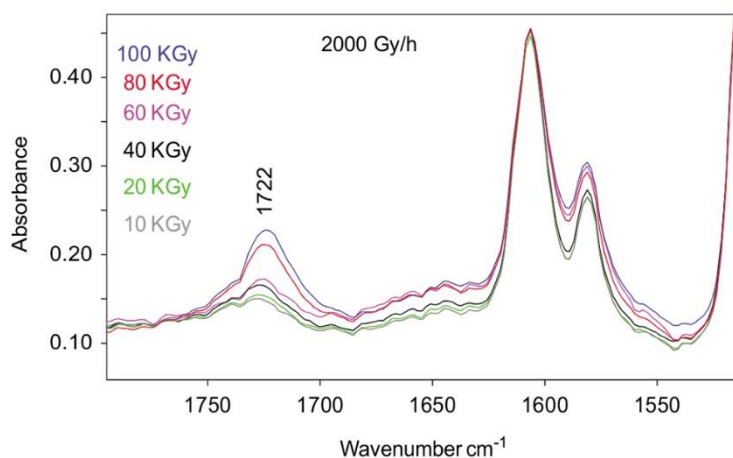


Figura 18: Espectro para el material DGEBA a distintas dosis acumuladas [25].

La aparición de nuevos grupos funcionales como los carbonilos o amidas, generados a partir de eventos de escisión de cadenas producto de la radiación gamma alteran la estructura química del recubrimiento y la adherencia intrafases del mismo [25].

Según se visualiza en la bibliografía, estos efectos también se pueden observar en ensayos de DSC en los cuales se aprecia un cambio en la temperatura de inicio de oxidación (OOT), ya que conforme aumenta la dosis total acumulada también lo hace la capa de óxido generada (TOL) como puede verse en la figura 19:

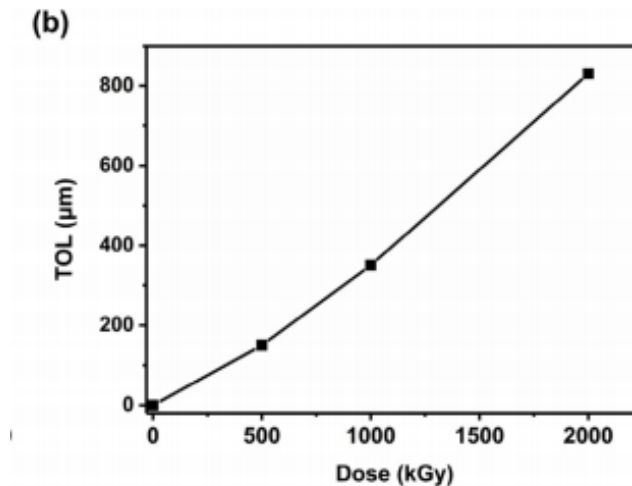


Figura 19: Evolución de la capa de óxido respecto a la dosis total absorbida [26].

6.6 Comportamiento de las resinas epoxi frente a la temperatura [27], [28] [29]

El estudio del comportamiento de las resinas epoxi frente a la temperatura a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) puede dividirse principalmente en los siguientes casos:

1. Barridos dinámicos de temperatura en atmósfera con oxígeno.
2. Barridos dinámicos de temperatura en atmósfera sin oxígeno.
3. Envejecimiento isotérmico en atmósfera con oxígeno (correspondiente al estudio).
4. Envejecimiento isotérmico en atmósfera sin oxígeno.

El primer caso suele conducir a una pérdida de masa, donde inicialmente se produce una escisión de cadenas en la muestra por termólisis, luego los segmentos liberados migran hacia la superficie, al mismo tiempo la presencia de oxígeno conduce a la formación de una capa de óxido superficial y finalmente los mismos se convierten en volátiles abandonando el polímero [30].

Respecto al segundo caso (ver figura 20), la degradación en atmósfera de nitrógeno tiene el mismo comportamiento que en atmósfera con oxígeno en la primera etapa, pero no ocurre lo mismo en la segunda etapa. Esto es debido a que la misma necesita de la presencia de oxígeno para ocurrir [30].

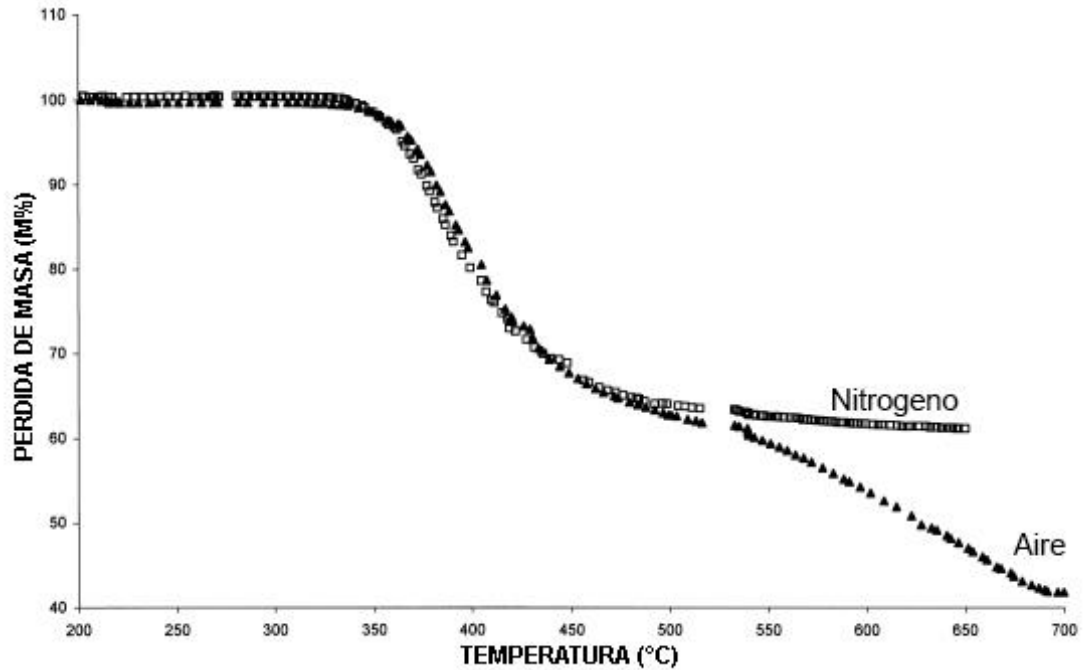


Figura 20: Efecto del tipo de atmósfera en la degradación [30].

Para los últimos dos casos también se observa pérdida de masa tanto en atmósfera de oxígeno como en condición de vacío primario (0,4 mbar) a 250 °C, aunque en el primer caso, la degradación continúa conforme aumenta el tiempo y en la condición de vacío esta se estabiliza [30], esto puede verse en la siguiente figura:

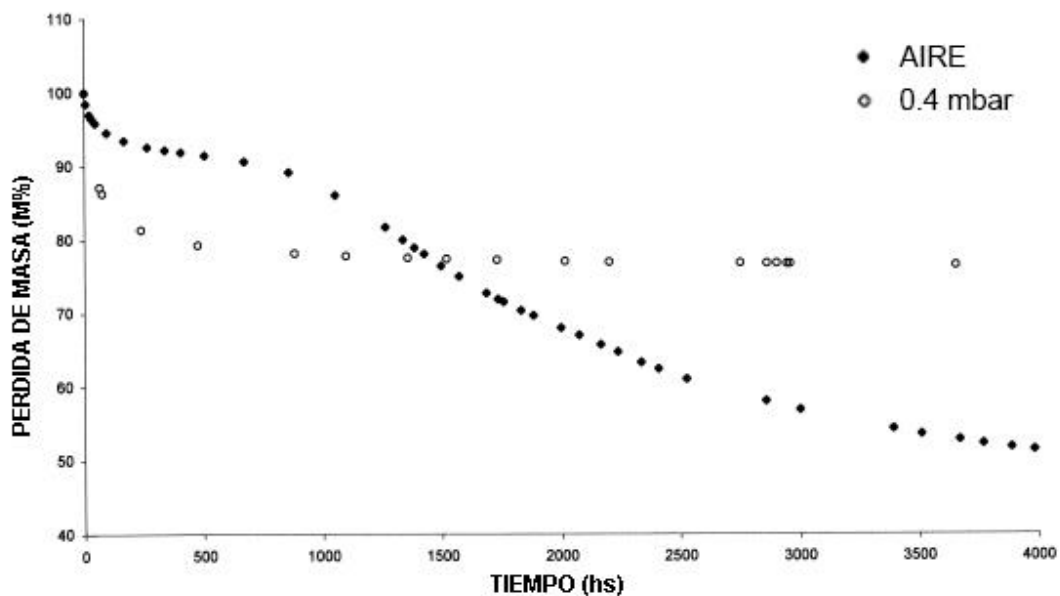


Figura 21: Comparación de la degradación en aire y en vacío a 250 C [30].

Además, se observa que, para envejecimientos isotérmicos a temperaturas menores a 180 °C, la pérdida de masa es menor al 1% luego de 1000 horas como se visualiza en la figura 22.

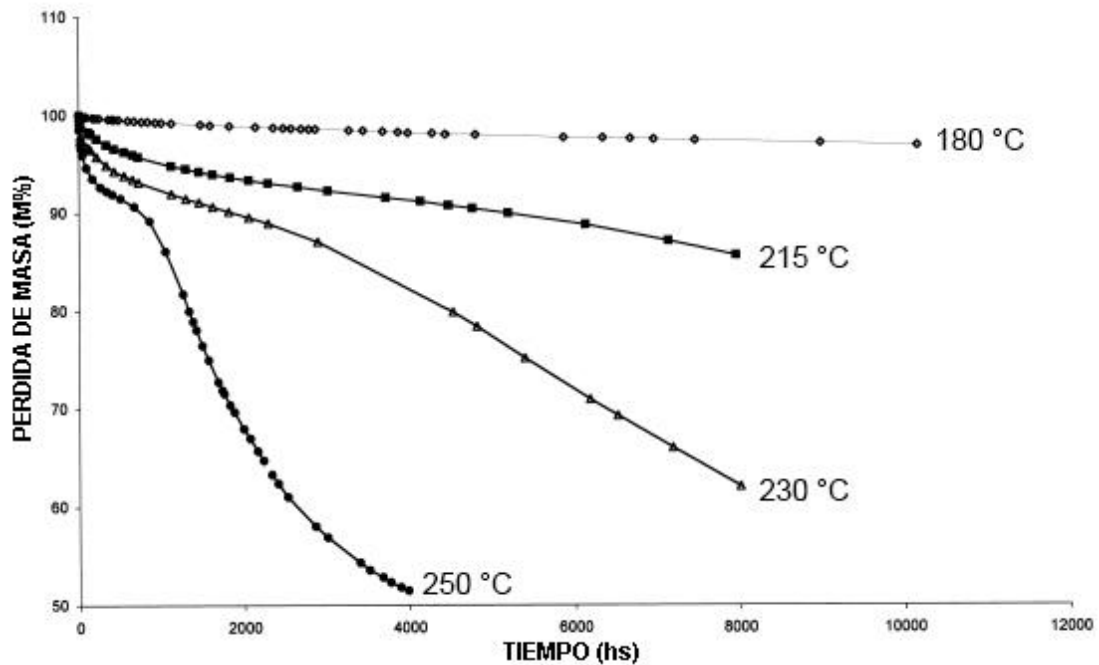


Figura 22: Pérdida de masa para envejecimientos isotérmicos a distintas temperaturas [30].

En resumen, por todo lo antes dicho tanto en las secciones 2.5 y 2.6, se puede concluir que la presencia de oxígeno será el factor fundamental para que ocurran los mecanismos de envejecimiento. Es por este proceso de termo oxidación, que puede esperarse cambios en la coloración del material ya que el envejecimiento en vacío no produce dichos cambios [25] [29] [30]. Además, es esperable que la temperatura de envejecimiento térmico acelerado (95 °C), tenga poca influencia en los recubrimientos en términos de pérdida de masa como se visualiza en la figura 22.

7. MARCO METODOLÓGICO

En el presente capítulo se abordan los fundamentos de la metodología integral empleada, se plantean en forma general las actividades experimentales que se realizaron, se describen las características de los dos recubrimientos seleccionados para realizar el estudio, y la justificación de cada técnica por su empleo y el papel que tendrá cada una de ellas en el presente trabajo. Finalmente se describe el ensayo de simulación de un accidente base de diseño por el protagonismo y lo determinante que es en el desarrollo del actual estudio.

7.1 Preámbulo de la metodología propuesta

Para la realización del plan integral de ensayos es necesario que los mismos simulen lo mejor posible lo que ocurrirá en servicio, pero minimizando su duración. Es por esto que la relación representatividad/tiempo se torna fundamental. Los ensayos más representativos, serían aquellos que tienen la misma duración con las variables ambientales presentes, que tendría el componente en servicio. Dado que esto es inviable cuando se quieren realizar estudios de envejecimiento a 15 y 40 años, se deben acelerar la duración de los ensayos con el fin de optimizar dicha relación, por estos motivos la utilización de un modelo acelerado de envejecimiento se vuelve primordial. Ya que las principales variables que influirán en la degradación de los recubrimientos son la radiación gamma y la temperatura, se abordarán los cálculos y criterios utilizados para sus respectivos envejecimientos acelerados y también los cambios que estos producen desde los puntos de vista químico y físico.

Además, cabe destacar que los perfiles de accidente del CAREM25 son particulares y por ende no están contemplados en la norma ASTM [31] ya que aparecen principalmente los que corresponden a centrales tipo PWR. Por otro lado, la norma [32] no tiene en cuenta tampoco el envejecimiento térmico.

7.2 Justificación de la secuencia adoptada.

Influencia de la acción combinada y secuencial de las condiciones ambientales [19].

En algunos casos, el efecto sinérgico aumenta la tasa de degradación de los materiales como resultado de la exposición simultánea de dos o más condiciones ambientales, por ejemplo, la temperatura y la radiación. En tales casos, puede ser necesario combinar las condiciones en el proceso de envejecimiento acelerado o agregar márgenes para tener en cuenta dichos efectos sinérgicos.

Por otro lado, en las pruebas secuenciales el orden en el que se aplican las condiciones térmicas y de radiación son importantes, ya que en varios estudios [19] se ha

descubierto que la radiación seguida de envejecimiento térmico es más conservativa que el envejecimiento térmico seguido de la radiación para muchos de los polímeros utilizados en el aislamiento de cables y materiales de revestimiento [19]. De todas maneras, en ciertas circunstancias las pruebas para la calificación de equipos y/o componentes realizan primero el envejecimiento térmico y luego aplican un envejecimiento por radiación, de forma tal que el margen de calificación utilizado sea lo suficientemente conservativo como para considerar cualquier efecto de las pruebas secuenciales de este tipo [19].

En definitiva. Existen tres opciones:

- A. Envejecimiento simultáneo.
- B. Envejecimiento térmico seguido de envejecimiento por radiación.
- C. Envejecimiento por radiación seguido de envejecimiento térmico (Opción elegida para el estudio).

De acuerdo a lo antes mencionado, se elige la secuencia C, ya que es la más conservativa. La opción A, si bien optimiza los tiempos, no es factible llevarla a cabo ya que no se cuenta con el equipamiento necesario, mientras que la opción B produce un menor daño que la opción C [19].

7.3 Condiciones ambientales normales y anormales.

A continuación, se presentarán tanto las condiciones ambientales normales como las anormales, las cuales serán de gran utilidad para luego calcular los tiempos de envejecimiento térmico, para establecer el criterio de irradiación y para realizar el ensayo de simulación de accidente (LOCA).

7.3.1 Condiciones ambientales normales.

Seguidamente, se muestran los valores normales de temperatura, presión, humedad relativa, tasa de dosis y dosis acumulada a 40 años para las PS, y se señala con un recuadro rojo el valor de cada una de dichas variables a las cuales estará expuesto el recubrimiento durante la normal operación de la central nuclear.

Cabe aclarar que la tasa de dosis y la dosis integrada a 40 años que se muestran en la siguiente tabla se informan por recinto y nivel considerando los aportes de Neutrones, fotones y Gases nobles, y expresándolos en términos de dosis absorbida (Gy).

7.3.1.1 Temperatura, humedad relativa y presión.

A continuación, se presenta la tabla con los valores normales de temperatura, humedad relativa y presión ambiental, para las PS.

PS		
<i>Temperatura</i>	<i>Humedad Relativa</i>	<i>Presión Ambiental</i>
40 °C	35 - 70 %	1 bar-a

Tabla 1: Temperatura, humedad y presión para las PS [32].

7.3.1.2 Tasa de dosis y dosis integrada a 40 años

Seguidamente, se presenta la tabla con los valores normales de tasa de dosis y dosis acumulada a 40 años para las PS, y se señala con un recuadro rojo el valor de radiación al que estará expuesto el recubrimiento en condiciones normales de operación de la central nuclear.

PS			
<i>Nivel</i>	<i>Recinto</i>	<i>Tasa de Dosis (Gy/h)</i>	<i>Dosis integrada a 40 años (Gy)</i>
-10.0m	2.0.C02	<1,00E-03	<3,00E+02

Tabla 2: tasa de dosis y dosis integrada a 40 años para las PS (Piletas de supresión) [33].

7.3.2 Condiciones ambientales anormales o de accidente [33].

Así como se presentaron las condiciones ambientales normales, también es menester describir los posibles escenarios de accidente, donde la condición más severa corresponde a la pérdida de refrigerante del sistema primario dando lugar a que el objeto de estudio quede expuesto a un ambiente en presencia de vapor. Además, se presentará como evolucionarán las variables ambientales en cada uno de los casos. Frente a los mismos se ha considerado por criterio de diseño [33] del sistema de refrigeración de componentes que ante algún evento sería capaz de extraerse:

1. la energía almacenada en el Recipiente de Presión del Reactor (RPR).
2. la energía de decaimiento del núcleo del RPR integrada durante el periodo de gracia de 36 horas.

3. la energía de decaimiento de los elementos combustibles gastados integrada durante 50 horas.

Por lo tanto, la tasa de enfriamiento es tal que puede llevar el RPR a 90 °C y la pileta de supresión a 80 °C en un periodo no mayor a 72 horas. Con ello, se establece que luego de las 108 horas, se alcanzará el estado seguro final. Este tiempo de 108 horas también será utilizado para establecer la dosis integrada que se alcanza durante dicho evento [33].

A continuación, se describe la evolución de cada una de las variables ambientales que tendrán influencia en el objeto de estudio.

7.3.2.1 Evolución de la Temperatura [33].

Se considera de manera conservativa que durante las primeras 36 horas la temperatura será la de diseño de la contención, o sea 152 °C. Luego, una vez finalizado este periodo se comienza a enfriar hasta alcanzar el estado seguro final establecido en 90 °C para el RPR y 80 °C para las PS. Por lo que las condiciones de temperatura en la contención, también disminuirán [33]. Por lo tanto, a las 108 horas se postula que la contención alcanza 80 °C al igual que las PS y luego a partir de esa temperatura se sigue enfriando con la misma pendiente hasta alcanzar los 60 °C. Después de alcanzado el estado seguro final, se considera que la temperatura se mantiene constante hasta que finalmente por criterio de Ingeniería, luego de las 1000 horas la temperatura llegaría a la de operación normal, o sea 40 °C. Esto puede verse en las figuras 23 y 24.

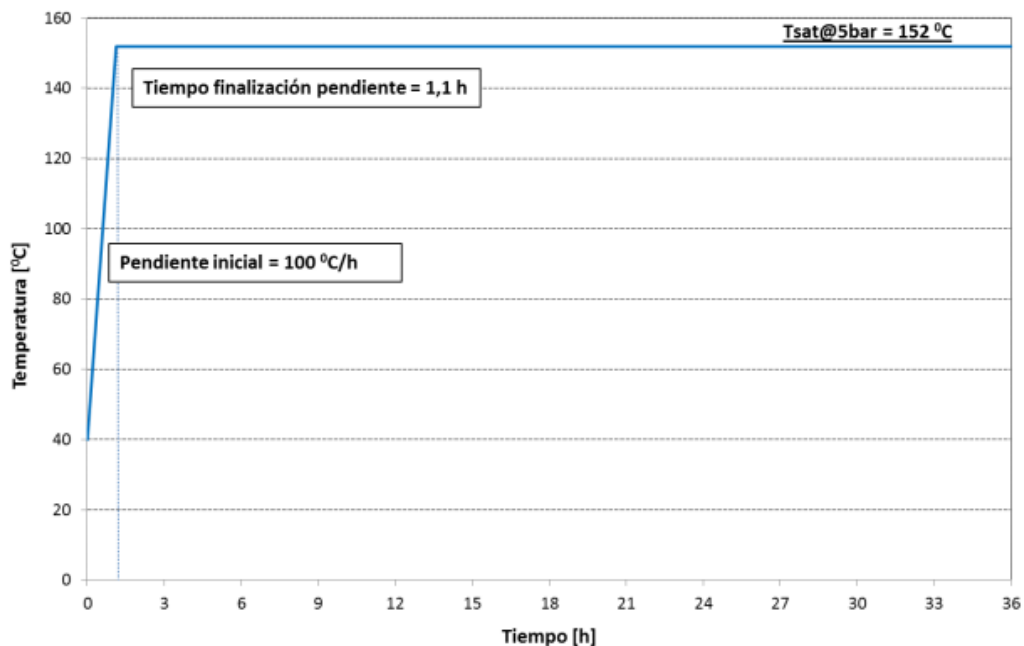


Figura 23: rampa inicial de temperatura hasta llegar a la primera meseta [34].

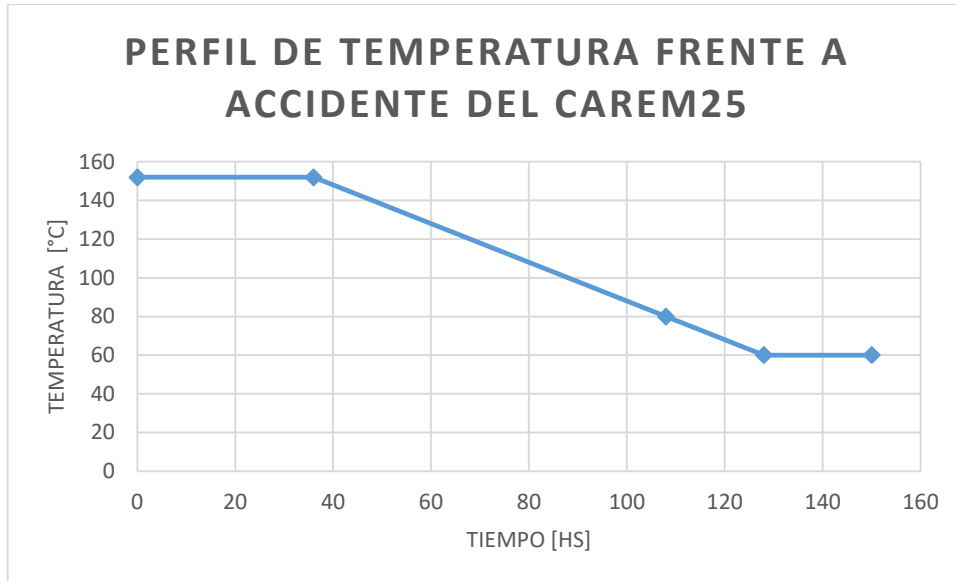


Figura 24: evolución completa de la temperatura en accidente para el CAREM25 [33].

7.3.2.2 Evolución de la Presión [33].

Al igual que con las consideraciones realizadas con la temperatura, se establece que durante el periodo de gracia de 36 horas la presión absoluta se mantiene en 0,5 MPa la cual corresponde a la presión de saturación a 152 °C.

Luego de las 36 horas comenzará el enfriamiento para alcanzar las condiciones del estado seguro final dentro de las 72 horas por lo que se establece que a las 100 horas la presión alcanzada es de 0,1 MPa.

A partir de las 100 horas se considera que la presión se mantiene constante hasta que finalmente luego de las 1000 horas, se considera que se alcanza la presión de operación normal [33].

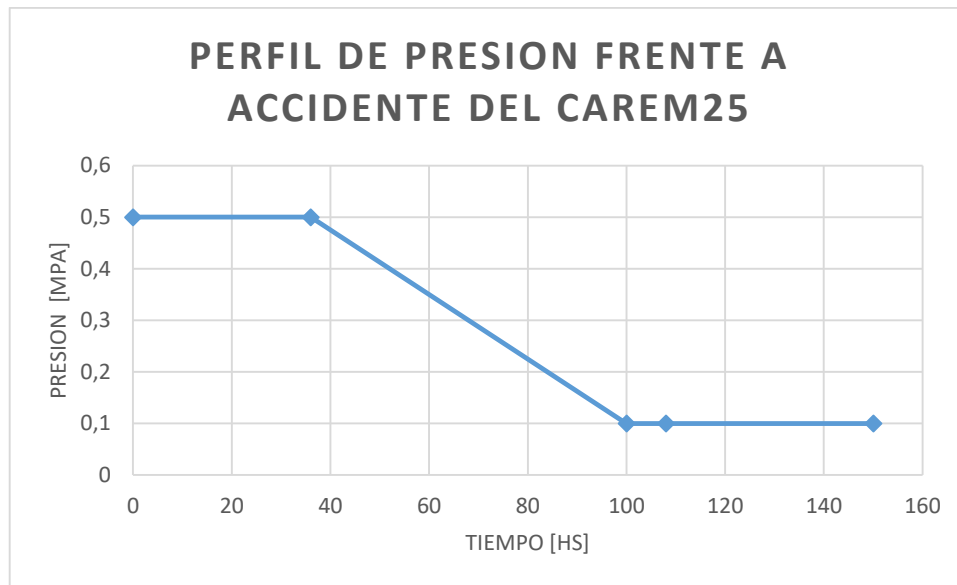


Figura 25: evolución de la presión en accidente para el CAREM25 [33].

7.3.2.3 Evolución de la humedad.

Durante las primeras 36 horas se considera que, ante un evento de rotura de cañerías, la humedad se mantiene al 100%. Se establece de manera conservativa que hasta las 108 horas la humedad se mantendrá constante y luego irá disminuyendo con el tiempo hasta alcanzar las condiciones normales [33].

7.3.2.4 Evolución de las condiciones radiológicas.

Durante un evento de pérdida de refrigerante, como resultado de la despresurización del RPR y de postular pequeñas fallas en los elementos combustibles, se liberará actividad a los recintos de la contención fundamentalmente gases nobles y otros nucleídos volátiles.

Para poder realizar una estimación se postulan dos escenarios, los cuales serán identificados como A y B.

Para el escenario A se asume un descubrimiento parcial del núcleo el cual genera fallas en los elementos combustibles dando lugar a la liberación de la actividad que se encuentra entre las pastillas y la vaina de dichos elementos. A continuación, podrá verse el mapeo correspondiente al escenario A, como también así los rangos de tasa de dosis por zona en cada uno de los mismos [35].

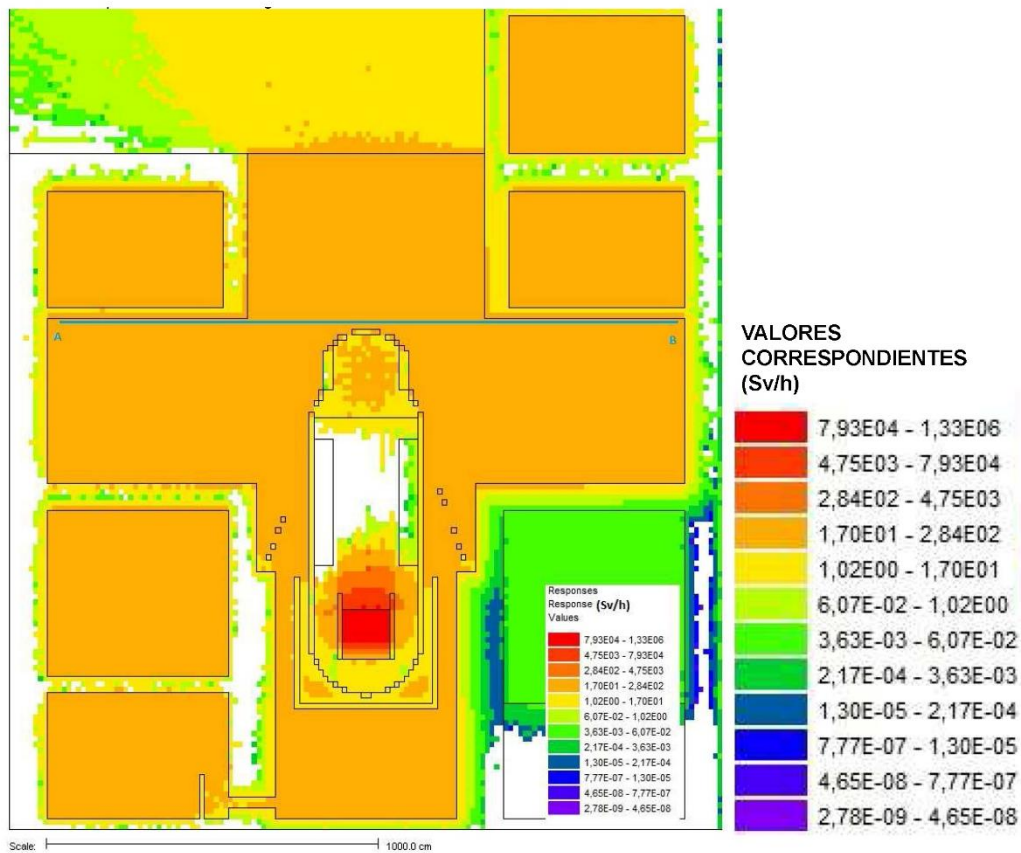


Figura 26: Mapeo de la tasa de dosis gamma del escenario A [35].

Por otro lado, para el escenario B (figura 27), se asume como hipótesis que la liberación se produce exclusivamente por pequeños defectos en los elementos combustibles como resultado del proceso de fabricación y/o manipulación de los mismos durante su recambio como podría ser un golpe o una obstrucción de un par de filas de barras de elementos combustibles. Como resultado de la despresurización del RPR se produce la liberación de gases nobles, halógenos y metales alcalinos que se encuentran en el espacio entre las vainas y las pastillas combustibles que tienen dichos defectos [35].

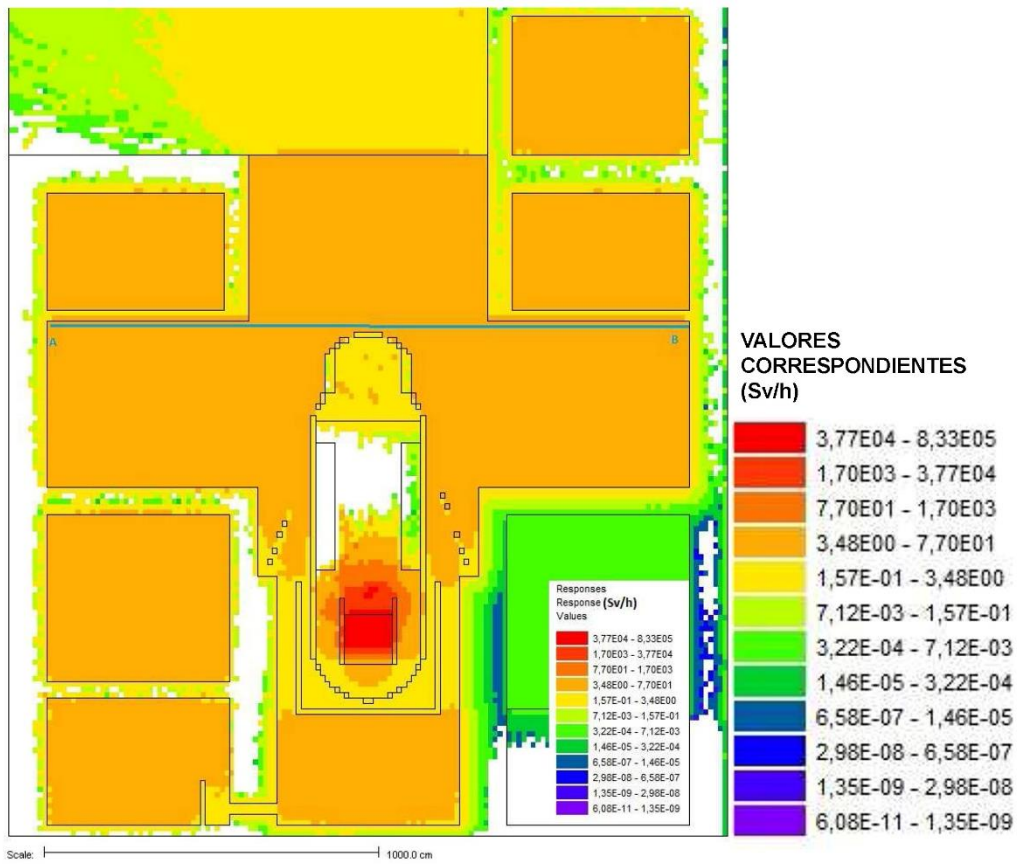


Figura 27: Mapeo de la tasa de dosis gamma del escenario B [35].

Teniendo en cuenta las contribuciones de radiación gamma y beta, y asumiendo un factor de conversión de 1 de Sv a Gy para fotones y electrones, las dosis integradas para los escenarios A y B son $1,88E+05$ Gy y $2,5E+04$ Gy respectivamente [35].

7.4 Planteo y diagrama general de la experimentación.

El desarrollo experimental para alcanzar los objetivos inicialmente propuestos, la calificación de las pinturas para su uso en las PS del CAREM25, puede ser visto de forma sucinta en las siguientes etapas:

1. Se realiza la caracterización de los dos recubrimientos a través de las técnicas de FTIR y DSC.
2. Con los termogramas obtenidos en las corridas DSC se calcula la energía de activación de oxidación de cada una de las pinturas según la norma ASTM E 698 [36] y sus respectivas incertidumbres según QUAM_2012.P1-ES [37].
3. Con dicha energía y mediante un modelo del tipo Arrhenius [19], se calculan los tiempos de envejecimiento térmico de cada uno a 15 y 40 años.
4. Se obtienen de documentos de ingeniería del CAREM25 [33], [35] las dosis totales frente a los distintos escenarios de accidente para la zona donde los mismos estarán aplicados y se estableció un criterio de irradiación.
5. Se irradian las muestras según el criterio establecido.
6. Se envejecen térmicamente las muestras ya irradiadas en hornos de convección forzada según los tiempos calculados.
7. Se efectúa una nueva caracterización con FTIR y DSC para poder comparar posibles cambios en los espectros y termogramas
8. Se realiza el ensayo de adhesión tanto de las muestras envejecidas como de muestras intactas para poder analizar la evolución de la adherencia del recubrimiento al sustrato de acero al carbono en los distintos casos de envejecimiento según la norma ASTM D 4541 – 02 [37].
9. Se efectúa la simulación de accidente base de diseño (LOCA) a fin de verificar que los recubrimientos cumplen su función de seguridad requerida, es decir integridad física y adhesión [33] [35] [34].
10. Finalmente se realiza una minuciosa inspección visual y se decidió si están o no calificados según la norma ASTM D714 [38].

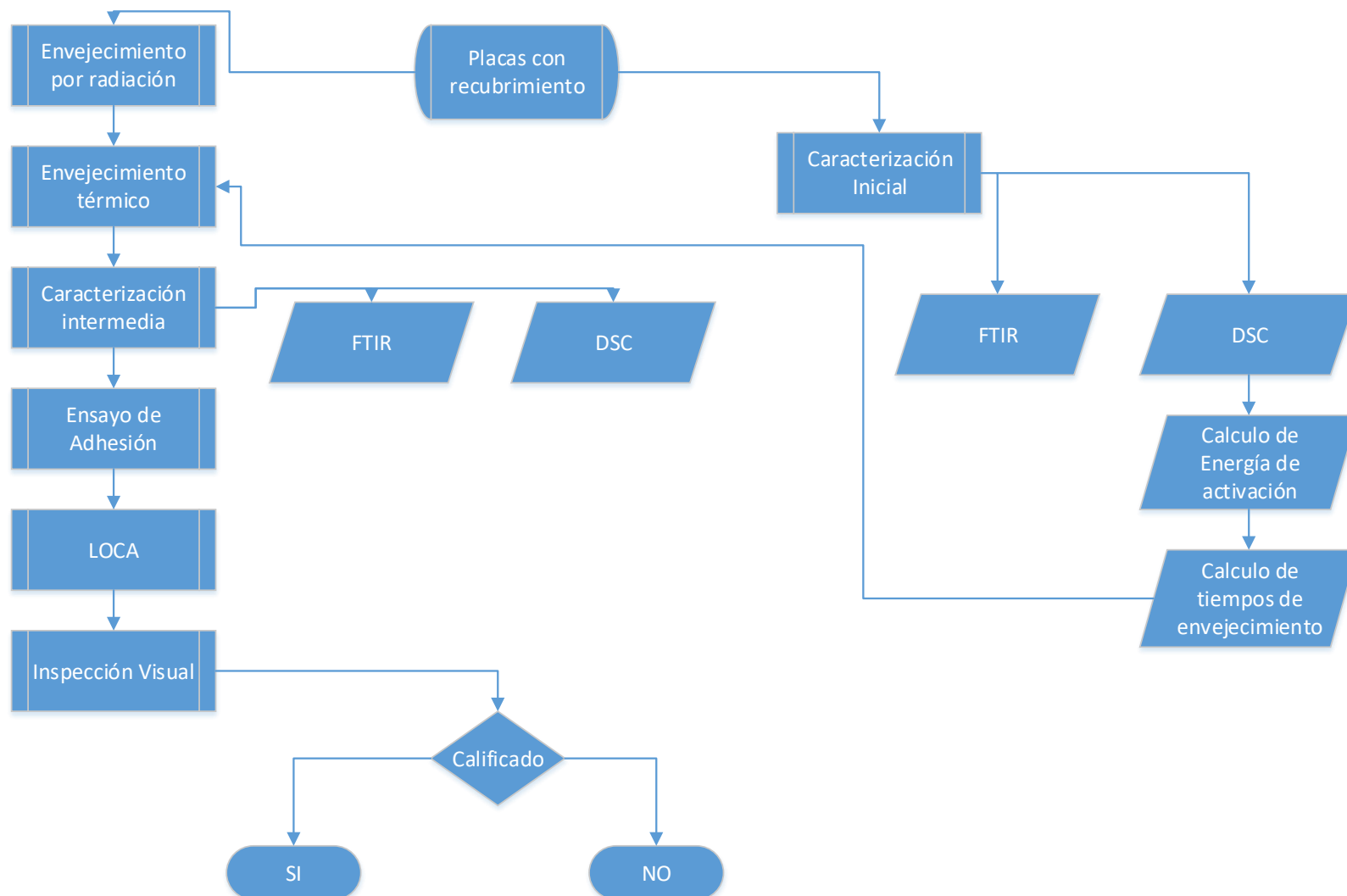


Figura 28: Diagrama general de la experimentación.

7.5 Material

La condición de suministro de las muestras empleadas es en formato de placas de acero al carbono de 300 mm de largo, 200 mm de ancho y 8 mm de espesor (sustrato), con la aplicación de cada recubrimiento base epoxi en toda su superficie cuyo espesor final de las capas oscila entre 375 y 450 micrómetros.



Figura 29: placa de 300mm x 200mm x 8 mm con el recubrimiento A (color gris).



Figura 30: Placa de 300mm x 200mm x 8 mm con el recubrimiento B (color beige).

A continuación, se presentan las tablas con la información brindada por los respectivos fabricantes de cada uno de los recubrimientos. Cabe destacar, como puede visualizarse, que la información en ambos casos es insuficiente para poder predecir los mecanismos de degradación que tendrán los recubrimientos en las condiciones ambientales del CAREM25, es por eso que será necesaria la caracterización de ambos con el objetivo de lograr descifrar su estructura química.

RECUBRIMIENTO A			
Tipo generico:	<i>Epoxi modificada curada con amina alifática; sin solvente. Partes A y B deben ser mezcladas previo a su aplicación.</i>		
Propiedades generales:	<i>Epoxi de altos sólidos, alto brillo y de dureza alta que puede ser aplicado por pulverización, brocha o rodillo. El curado final provee una superficie resistente lavable. Está disponible en una amplia variedad de colores.</i>		
Apta uso nuclear:	<i>Ensayado para Servicio Nuclear Nivel I, II (Aprobado para APR1400-Shin Uljin Nuclear Power Plant #1&2Unit)</i>		
Usos recomendados:	<i>Paredes, cañerías, equipamiento y acero estructural, o como un recubrimiento exterior para equipamiento en varios ambientes corrosivos. Puede utilizarse como un sistema de dos capas directo a metal o concreto para inmersiones en agua y agua residual municipal.</i>		
No recomendado para:	<i>Exposición prolongada a solventes fuertes</i>		
Resistencia a la temperatura:	<i>(No inmersión) Continua: 121°C Discontinua: 149°C Se observa decoloración y pérdida de brillo sobre los 93°C.</i>		
Sustratos:	<i>Puede aplicarse sobre metal debidamente preparado o superficies de concreto.</i>		
Resistencia química:	<i>Exposición</i>	<i>Derrames y Salpicaduras</i>	<i>Vapores</i>
	<i>Acidos</i>	<i>Buena</i>	<i>Buena</i>
	<i>Solventes</i>	<i>Buena</i>	<i>Buena</i>
	<i>Sal</i>	<i>Muy buena</i>	<i>Muy buena</i>
	<i>Agua</i>	<i>Excelente</i>	<i>Excelente</i>

Tabla 3: características generales proporcionadas por el fabricante del recubrimiento A [39].

RECUBRIMIENTO B	
Tipo generico:	<i>Recubrimiento epoxi. El fabricante no brinda mas informacion.</i>
Propiedades generales:	<i>Epoxi de altos sólidos.</i>
Apta uso nuclear:	<i>Calificada para varios ambientes de plantas nucleares nivel 1.</i>
Usos recomendados:	<i>Ambientes de centrales nucleares nivel 1 que requieran tolerancia a la radiacion.</i>
No recomendado para:	<i>No especificado.</i>
Resistencia a la temperatura:	<i>(No inmersión) Continua: 93°C Discontinua: 177°C.</i>
Sustratos:	<i>Puede aplicarse sobre metal debidamente preparado o superficies de concreto.</i>
Guia de resitencia quimica:	<i>No especificado.</i>

Tabla 4: características generales proporcionadas por el fabricante del recubrimiento B [45].

Seguidamente se presenta en la figura 31, la cantidad de muestras a utilizar y la distribución de cada una de ellas respecto al plan integral de ensayos propuesto anteriormente.

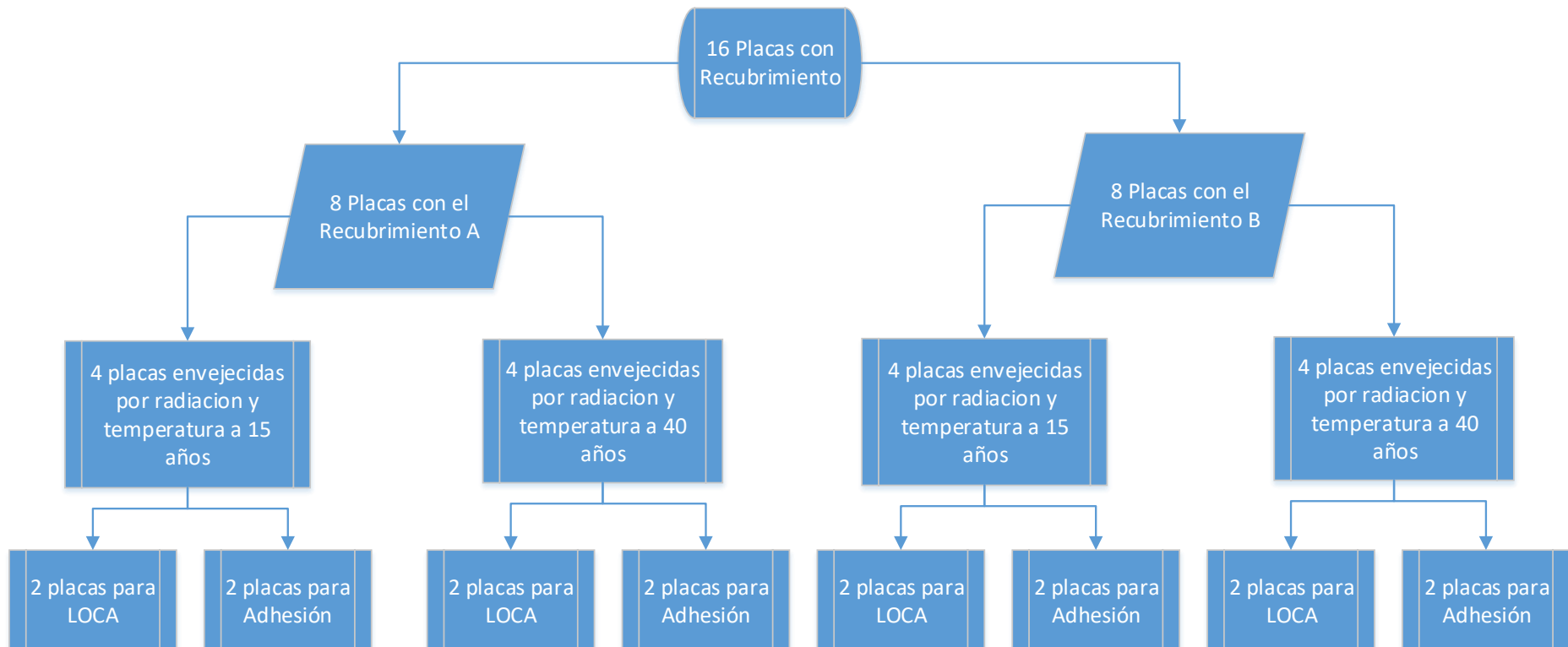


Figura 31: Cantidad y distribución de las muestras.

7.6 Caracterización a través de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

7.6.1 Breve introducción a la técnica.

La espectroscopia infrarroja se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la materia aprovechando que las moléculas absorben las frecuencias características que son propias de su estructura. Dichas frecuencias se corresponden con las frecuencias de resonancia, es decir, la frecuencia de vibración natural de la estructura, la cual depende de los elementos presentes en el material y de su disposición en el espacio. De esta manera es posible descifrar los grupos funcionales que tiene un compuesto orgánico ya que cada pico característico que aparece en dicho ensayo brinda información respecto de la estructura en ese rango de longitudes de onda.

7.6.2 Objetivo de su utilización.

La técnica (FTIR por transmisión), fue utilizada en primera instancia, con el objetivo de lograr vislumbrar la estructura química de cada recubrimiento, luego se volvieron a obtener espectros en los distintos casos de envejecimiento para poder compararlos y analizar si se observan corrimientos de picos característicos o aparición de nuevos. Cabe destacar que la pastilla se preparó combinando bromuro de potasio (el cual es transparente en los rangos de longitudes de onda de interés) y cada recubrimiento previamente pulverizado en un mortero. El equipo utilizado puede verse en la figura 32.



Figura 32: Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier, modelo Nicolet 5700, marca Thermo Electron Corporation.

7.7 Caracterización a través de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

7.7.1 Breve introducción a la técnica.

El Calorímetro Diferencial por Barrido dispone de dos crisoles, en uno se ubica la muestra a analizar y el otro se encuentra generalmente vacío, cumpliendo el rol de servir como referencia. Se usan calefactores individuales para cada crisol y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales corregirán dicha diferencia de tal manera que la temperatura se mantenga igual en ambos crisoles. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico como la cristalización, el curado o la oxidación, o uno endotérmico como la fusión, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambos crisoles. De esta manera se obtiene un gráfico llamado termograma donde se registran los cambios de flujo de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura.

7.7.2 Objetivo de su utilización.

Los ensayos de calorimetría diferencial por barrido tienen una importancia troncal en la actual metodología ya que con los mismos se podrá determinar la energía de activación de oxidación de cada recubrimiento, variable indispensable para los posteriores cálculos y ensayos de envejecimiento térmico, además también permitirá comparar las OOT en los diferentes casos presentados. Para realizar el cálculo de dicha energía, se tomó como referencia la norma ASTM E 698 [36], los resultados obtenidos pueden verse en el capítulo de resultados y discusión. El equipo utilizado puede verse en la figura 33.



Figura 33: Calorímetro diferencial de barrido, modelo DSC822e, marca Mettler Toledo.

7.1 Envejecimiento por radiación con una fuente de Cobalto 60 en la planta de irradiación semi industrial (PISI) del Centro Atómico Ezeiza.

Dado que el recubrimiento estará expuesto no solo a temperatura sino también a radiación gamma es necesario realizar un envejecimiento acelerado también con esta variable. Es por esto que se revisaron documentos técnicos del CAREM25 [33] [35] donde se detallan los niveles de radiación por recinto, para obtener las dosis acumuladas por sector tanto en condiciones de servicio como en condiciones de accidente, como se detalló en las secciones 3.7 y 3.8. Con lo cual se puede establecer un criterio de irradiación de las muestras. A continuación, se presenta una imagen de la fuente de Cobalto 60 utilizada para irradiar las mismas:



Figura 34: fuente de Cobalto 60 utilizada para las irradiaciones perteneciente a la PISI.

7.1.1 Criterio de irradiación.

Dado que se han explicado las condiciones ambientales normales y anormales, se puede establecer con dicha información un criterio de irradiación de las muestras, para definir el mismo es preciso definir dos variables principales:

1. La dosis total acumulada.
2. La tasa de dosis.

Esto puede ser visto con mayor claridad en el siguiente diagrama de flujo:

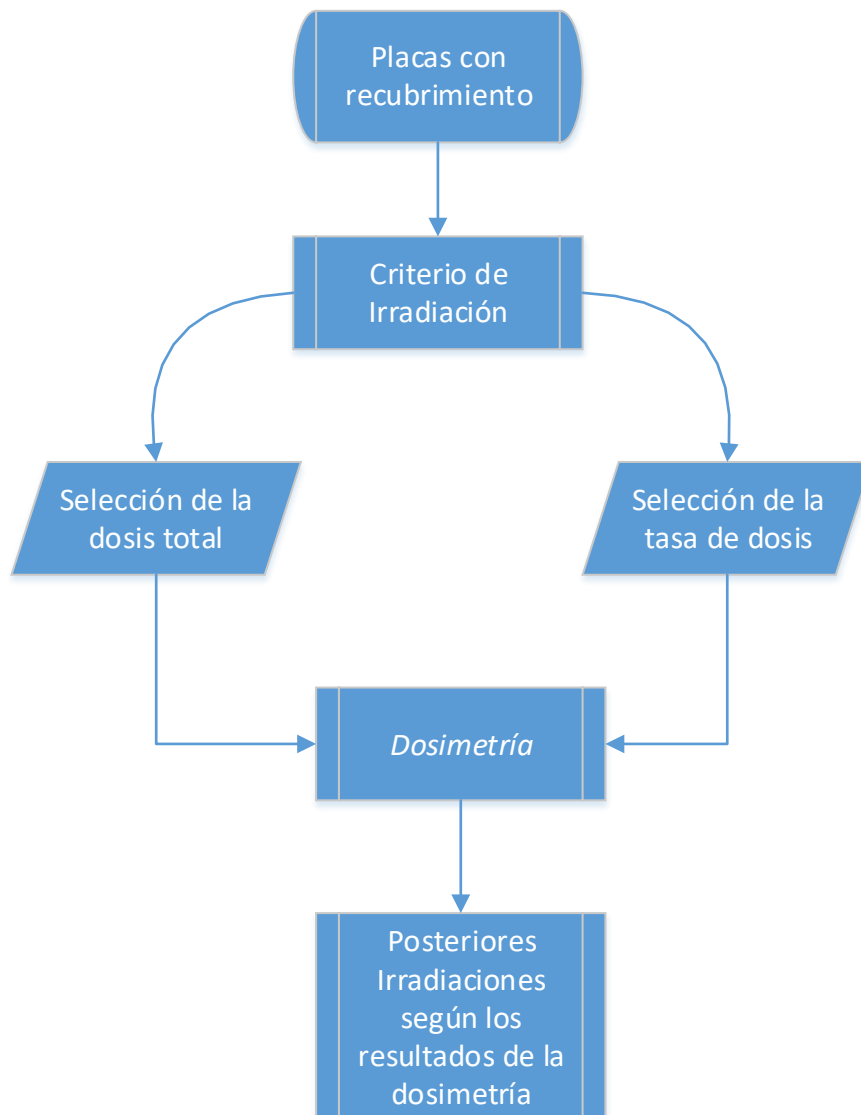


Figura 35: diagrama de flujo para la irradiación.

7.1.1.1 Dosis total acumulada.

Con toda la información antes provista se puede concluir que el peor escenario posible desde el punto de vista radiológico será aquel donde haya pasado un tiempo de operación cercano a los 40 años y en esa condición ocurriese un evento de pérdida de refrigerante como el postulado en el escenario A. Entonces esto resulta en una dosis total acumulada equivalente a la suma de ambas, lo cual puede visualizarse en la tabla 5:

<i>Dosis acumulada en servicio a 40 años (D1) [Gy]</i>	<i>Eventos de pérdida de refrigerante</i>	<i>Dosis Acumulada (D2) [Gy]</i>	<i>D1 + D2 [Gy]</i>	<i>Dosis Acumulada Total [kGy]</i>	<i>Coeficiente de seguridad</i>	<i>Dosis Total con coeficiente de seguridad [kGy]</i>
3,00E+02	Accidente A	1,88E+05	1,88E+05	188,3	20%	225,96
	Accidente B	2,50E+04	2,53E+04	25,3	20%	30,36

Tabla 5: dosis de servicio, de accidente y totales.

Teniendo en cuenta los conceptos de calificación expuestos en el primer capítulo y siguiendo la condición más conservativa se decidió irradiar las muestras con la dosis total correspondiente al accidente A, la cual equivale a 225,6 kGy ya que, si las mismas soportan este envejecimiento acelerado por radiación, su posterior envejecimiento térmico y el ensayo de simulación de accidente (LOCA) se garantizaría la calificación del recubrimiento “por la peor condición posible”. Además, cabe resaltar que la dosis de servicio es despreciable y que la misma tendría poca influencia en la degradación de los recubrimientos como se observa en la tabla 5.

7.1.1.2 Tasa de dosis.

Como se justificó en la sección 2.4.4.3, dado que las muestras tienen un espesor total menor a 1 mm [19], se puede considerar que el proceso de oxidación es homogéneo para todas las tasas de dosis, vale decir, no hay oxidación limitada por difusión, entonces es posible utilizar una tasa de 2 kGy/h, que además está dentro del rango propuesto en la norma ASTM D 4082 – 02 [22], donde la tasa de dosis máxima admitida es de 10 kGy/h y como se está por debajo se está siendo conservativo ya que a menor tasa mayor es el daño producido.

Por otro lado, dado que por defecto la PISI tiene medidos puntos espaciales dentro del recinto que contiene la fuente de cobalto 60, equivalentes a tasas de dosis de 1 kGy/h y se pretende utilizar la mencionada antes, se tuvo que realizar una dosimetría con el objetivo de encontrar puntos que puedan ofrecer dicha tasa para que el tiempo se reduzca a la mitad, esto puede visualizarse en la tabla 6.

Tasa de dosis [kGy/h]	Dosis Total con coeficiente de seguridad [kGy]	Tiempo de irradiación [Hs]	Horas diarias de irradiación	Días de irradiación
1	225,96	225,96	12	18,83
2		112,98	12	9,415

Tabla 6: comparación de tasas de dosis de irradiación.

7.1.1.3 Dosimetría.

Dado que se pretendían irradiar ocho placas de las dimensiones antes dichas y cada una de ellas tendría sobre la siguiente un efecto de blindaje, se realizó una dosimetría para tener certeza de la dosis que cada una de ellas recibiría en el punto espacial elegido dentro del recinto, con lo cual se colocaron cuatro dosímetros dispuestos de la siguiente manera:

1. Placa frontal.
2. Placa posterior.
3. Placa central.
4. Lateral del dispositivo de madera.

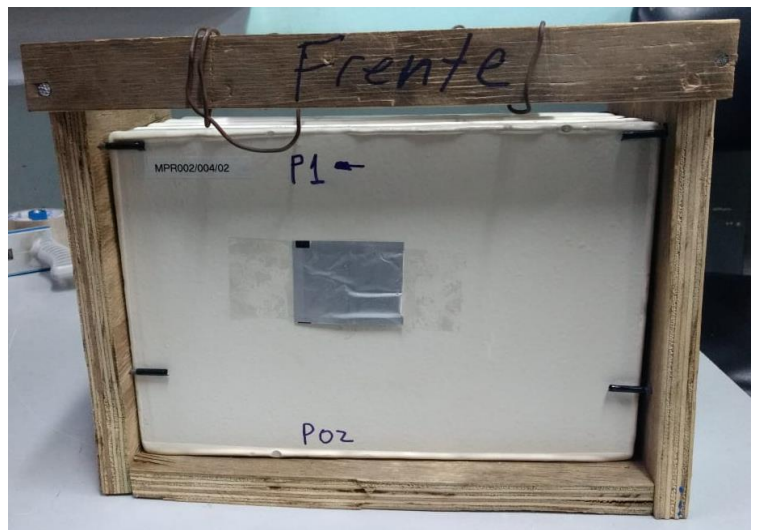


Figura 36: dosímetro frontal y disposición de un set de muestras compuesto por 8 placas.

La dosimetría tuvo una duración de 4 horas y se rotó el dispositivo a las 2 horas con el objetivo de proporcionar al conjunto un daño más homogéneo. El de la figura superior

fue el primer set de 8 muestras irradiadas, también hubo un segundo set de la misma cantidad de placas, pero irradiado en dos conjuntos de 4 placas cada uno para obtener menor dispersión en la dosis absorbida de cada placa.

7.2 Cálculo de los tiempos de envejecimiento térmico siguiendo un modelo tipo Arrhenius.

Con las energías de activación obtenidas en las corridas DSC (ver capítulo de resultados y discusión), la temperatura de servicio (T_1) y una temperatura propuesta para el ensayo (T_2), es posible calcular el tiempo de permanencia de las muestras a la temperatura propuesta que produciría los mismos daños que el tiempo y temperatura que tendrá en servicio (t_1). Vale decir, que utilizando la ecuación de Arrhenius primero para la condición 1, luego para la condición 2, combinándolas y despejando se podrá obtener el tiempo antes dicho.

$$\begin{array}{ccc}
 t_1 = Ae^{\frac{Ea}{RT_1}} & \longrightarrow & \frac{t_1}{t_2} = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)} \\
 t_2 = Ae^{\frac{Ea}{RT_2}} & &
 \end{array}$$

Donde:

- t_1 es el tiempo en el que se alcanza un determinado grado de envejecimiento en condiciones de servicio a la temperatura T_1 de servicio.
- t_2 es el tiempo (desconocido) en que el mismo material llega al mismo grado de envejecimiento pero a la temperatura T_2 , o sea de envejecimiento acelerado.
- Combinando ambas ecuaciones y despejando obtenemos el tiempo necesario a envejecer las muestras de forma acelerada.

De esta manera se elaboró un plan integral de envejecimiento para cada recubrimiento tanto a 15 como a 40 años, el cual se puede visualizar en el capítulo de resultados.

7.2.1 Envejecimientos térmicos según los tiempos calculados

Con el modelo de Arrhenius explicado anteriormente, se calcularon los tiempos a los cuales se envejecerán las muestras en los hornos de convección forzada que causarán los mismos efectos desde el punto de vista del daño que sufrirá el recubrimiento estando en servicio (dichos tiempos pueden verse en el capítulo de resultados y discusión). La temperatura de envejecimiento acelerado elegida fue de 95 °C ya que según la especificación del recubrimiento B es la máxima que el mismo soportaría de forma continua y se pretende lograr una comparación de ambas lo más uniforme posible.

Previo a dicho ensayo es necesario verificar que la temperatura en los hornos sea homogénea en todo su volumen de control es por esto que se siguió el diagrama de flujo de la figura 37.

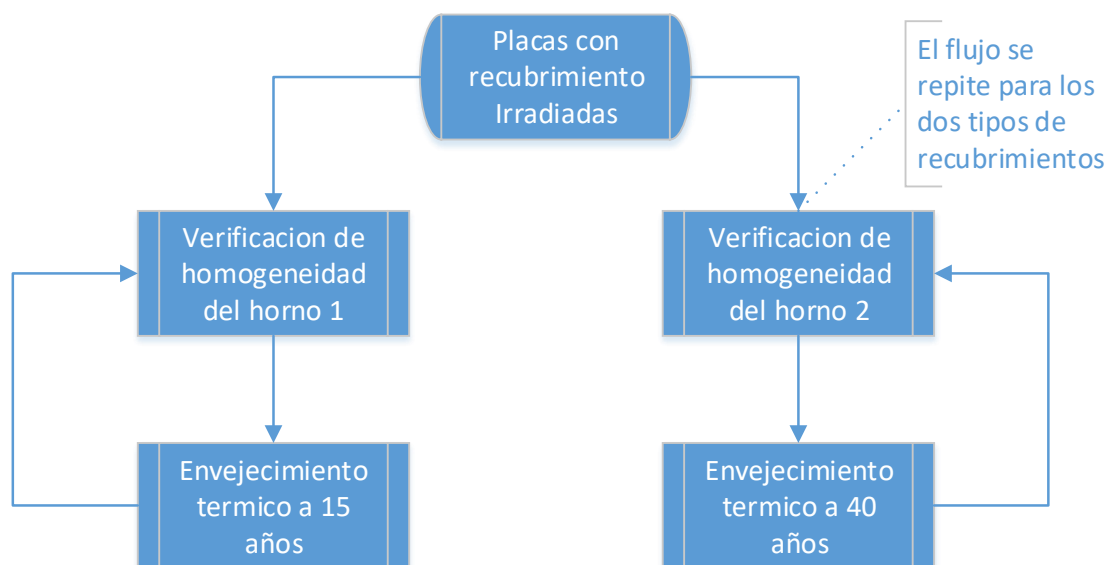


Figura 37: Diagrama de flujo para los envejecimientos térmicos.

Dado que ambos hornos cumplieron con el criterio de aceptación/rechazo propuesto por las normas ASTM-D-5374-93 [40] y ASTM-D-5423-93 [41] se pudo proceder a realizar los envejecimientos térmicos correspondientes. Por otro lado, cabe destacar que el desarrollo de la metodología y los resultados obtenidos pueden verse en el ANEXO A.

7.3 Caracterización Intermedia a través de FTIR y DSC.

Se tomaron muestras de los dos sets, aquel correspondiente a un envejecimiento de 15 años y el otro que corresponde a un envejecimiento a 40 años y se efectuó una nueva caracterización con la finalidad de poder comparar:

- a) En el caso del FTIR, realizar una comparación de los espectros y analizar si se generó algún pico característico adicional producto de los envejecimientos por radiación y térmico que pueda brindar información respecto de la degradación del material de estudio.
- b) En el caso del DSC poder analizar principalmente la posible variación de la temperatura de inicio de oxidación (OOT).

7.4 Ensayo de adhesión [37].

7.4.1 Breve introducción a la técnica.

Es un ensayo mecánico puro, donde se aplica un adhesivo en piezas de aluminio comúnmente llamadas “dollis” para vincularlas con el objeto de estudio y luego de un tiempo de curado de 24 horas se procede a ejercer un esfuerzo axial para obtener el valor de tensión al cual la misma se desprenderá. Esto se realiza secuencialmente con dispositivos de medición de baja escala (de 0 a 3,5 MPa), continuando con la escala media (hasta 7 MPa) en caso de que no se haya desprendido y así sucesivamente hasta obtener el valor mencionado. Además de adquirir el valor de tensión es importante analizar el modo de falla en la cara que fue adherida de la pieza de aluminio, ya que podrían quedar una o más capas de recubrimiento como también el adhesivo podría ser insuficiente para analizar alguno de los mismos. El dispositivo utilizado fue del tipo portátil que a su vez corresponde a uno de alineación fija tipo 2 según la norma ASTM D 4541 – 02, el cual puede visualizarse en la figura 38 del lado izquierdo. El mismo se posiciona sobre las piezas de aluminio (dollis) de la figura 39 y luego se procede a ejercer tensión según se describió antes, hasta lograr extraer dicha pieza. Finalmente se observa el valor de tensión en la escala que el dispositivo mismo tiene.



Figura 38: De izquierda a derecha se presenta el dispositivo para realizar el ensayo y la mecha de copa para generar la hendidura alrededor del doli.

Los principales modos de falla que pueden presentarse en el ensayo son [37]:

3. Desprendimiento total del recubrimiento quedando expuesta toda la superficie del sustrato.
4. Desprendimiento parcial del recubrimiento quedando expuesta cierta área del sustrato.
5. Desprendimiento total de una o más capas sin exposición del sustrato.
6. Desprendimiento parcial de una capa o más capas sin exposición del sustrato.
7. Ausencia de desprendimiento, lo cual podría traducirse que las características del adhesivo fueron insuficientes para extraer el recubrimiento.

Cabe destacar que la norma [32] estipula un valor mínimo de tensión de adhesión de 200 psi (1,38 MPa) para sustratos de acero al carbono. Este será el valor tomado como referencia de las mediciones que se presentan para cada recubrimiento en el capítulo de resultados y discusión.

7.4.2 Objetivo de su utilización.

La técnica fue utilizada con la finalidad de analizar la evolución de dicha propiedad en los distintos casos de envejecimiento, tomando placas intactas como referencia. Esto permitirá predecir lo que ocurrirá con la adherencia del recubrimiento a 15 y 40 años lo cual es fundamental ya que, si ocurriesen desprendimientos, los restos de pintura

podrían obturar sistemas de seguridad del reactor, aumentando la probabilidad de accidente en el mismo. Trazando un paralelismo, así como con el FTIR y el DSC se podrían visualizar hipotéticos cambios a nivel microscópico, con este ensayo se obtendrían los cambios a nivel macroscópico.



Figura 39: Disposición inicial de los dollis adheridos a las muestras.

Tanto los resultados de los valores de tensión obtenidos como los modos de falla de las placas de referencia y de las envejecidas a 15 y 40 años serán analizados en el capítulo de resultados y discusión.

7.5 Ensayo de simulación de un accidente base de diseño (DBA) o de pérdida de refrigerante del primario (LOCA).

El mismo consiste en la exposición del componente, previamente envejecido, a vapor a alta temperatura equivalente al que se prevé en la condición de accidente. En el caso de las placas con los recubrimientos, es necesario además de la presencia de vapor seguir los perfiles de temperatura y presión presentados anteriormente que corresponden a la evolución de cada una de dichas variables en caso de accidente en el CAREM25. Dicho esto, se presentará en primera instancia, el perfil de temperatura corregido según los márgenes aplicados, tomando como referencia la evolución de

temperatura presentada con anterioridad y luego la disposición del conjunto portamuestras/placas dentro de la cámara de ensayo.

Vale aclarar que en el ANEXO B se presentan con detalle la descripción de las instalaciones que componen el laboratorio de Ensayos de Simulación de Accidentes con Vapor (LESAB).

A continuación, se visualiza la vista general del laboratorio (figura 40), la vista general de la instalación (figura 41) y el esquema de la cámara de ensayos y posicionamiento del conjunto portamuestras/muestras (figura 42).



Figura 40: Vista general del laboratorio, donde pueden observarse la cámara de ensayos y el pupitre de mando.



Figura 41: Vista general de la instalación.

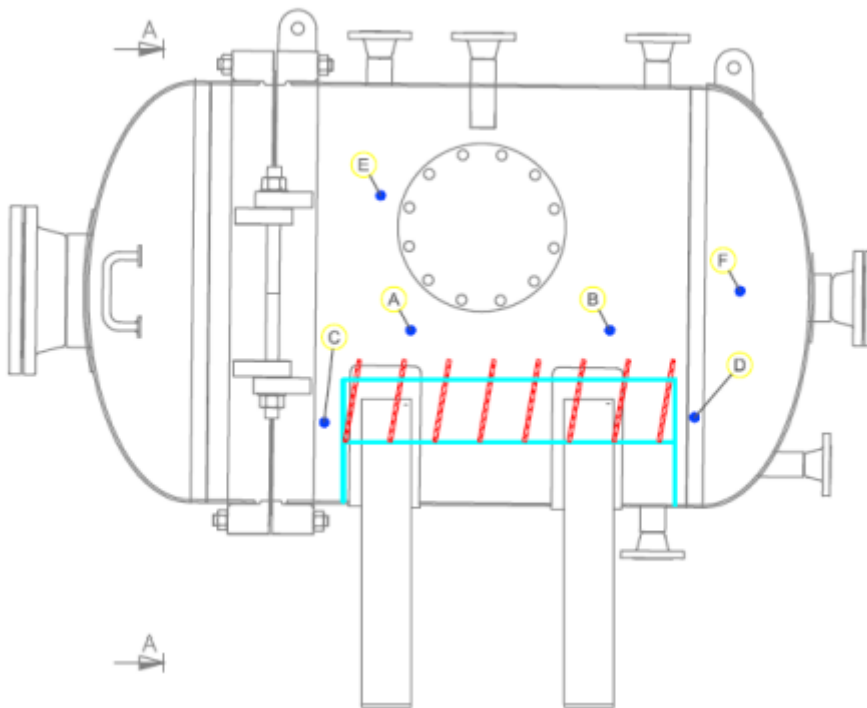


Figura 42: Esquema de la cámara de ensayos, donde puede visualizarse la disposición de las muestras y las termocoplas.

7.5.1 Perfil de temperatura corregido según los márgenes aplicados.

El ensayo LOCA tuvo una duración de casi 5 días donde se siguió la rampa inicial de la figura 23 y el perfil de temperatura de la figura 24, aunque el mismo fue corregido según los márgenes establecidos por documentos de IEC [42] y se llegó hasta el punto de inicio de la segunda meseta, o sea 60 °C.

Tiempo (hh:mm:ss)	Tiempo (s)	Temperatura de perfil original (°C)	Temperatura + Margen (°C)
00:00:00	0	40	40
00:00:10	10	40	40
01:06:10	3970	152	165
37:06:10	133570	152	165
119:32:13	430333,3	60	60

Tabla 7: tiempos y temperaturas del ensayo.

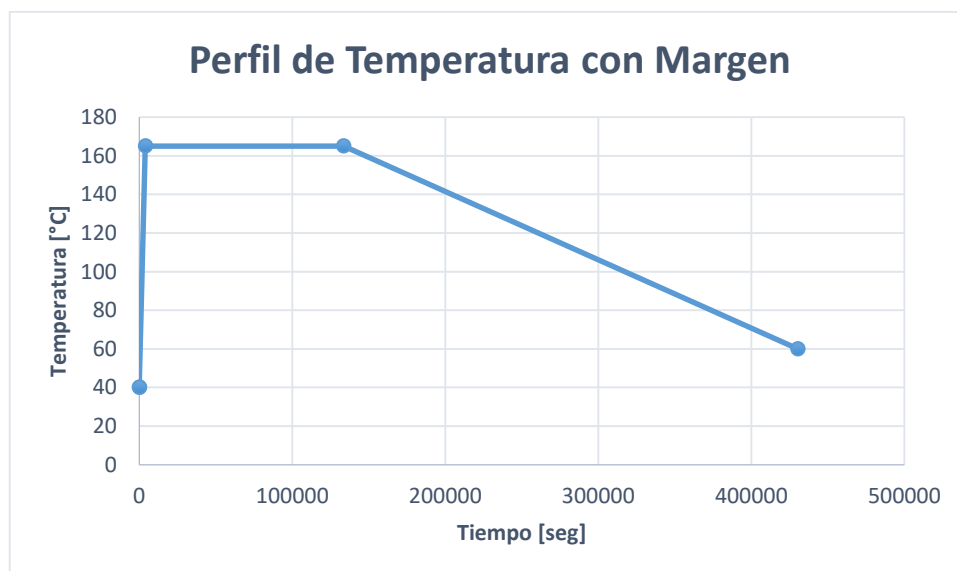


Figura 43: perfil corregido utilizado para el ensayo.

Disposición espacial de las muestras

Se diseñó y fabricó un portamuestras de acero inoxidable con la finalidad de elevar el conjunto para que no quede parcialmente en contacto con el condensado y además para garantizar una separación de 10 cm entre placas lo cual brinda mayor homogeneidad en la exposición al vapor de todas las caras de las 8 placas.

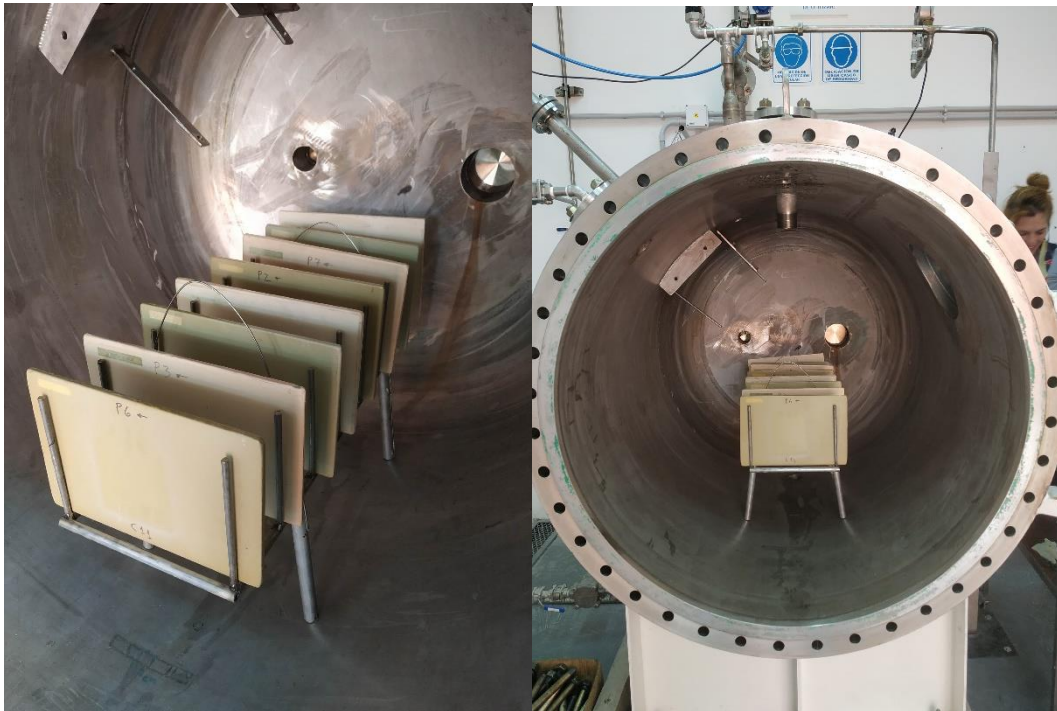


Figura 44: conjunto portamuestras/muestras posicionado en la cámara de ensayo, previo al mismo.

El conjunto se posicionó a 20 cm del fondo y la distribución de las muestras fue la siguiente:

Recubrimiento	Posición	Código principal	Código secundario	Años de envejecimiento
B	8	MPR002/004/03	PR3	40
A	7	MCR002/006/09	CR9	40
B	6	MPR002/004/07	P7	15
A	5	MCR002/006/05	P2	15
B	4	MPR002/004/04	PR4	40
A	3	MCR002/006/08	CR8	40
B	2	MPR002/004/05	P3	15
A	1	MCR002/006/11	P6	15

Tabla 8: distribución de las muestras, donde la posición 8 es la más cercana al fondo de la cámara.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización inicial a través de FTIR.

A continuación, se presentan los espectros obtenidos para los recubrimientos A y B.

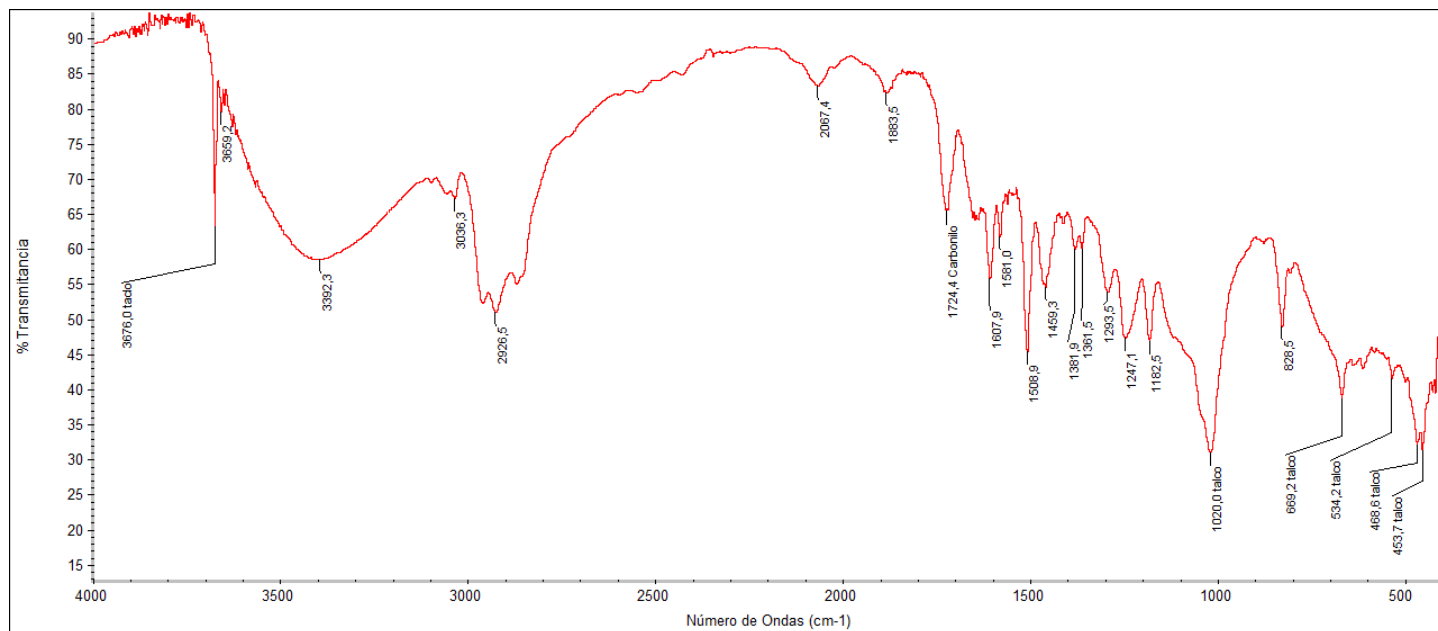


Figura 45: Espectro obtenido para el recubrimiento A.

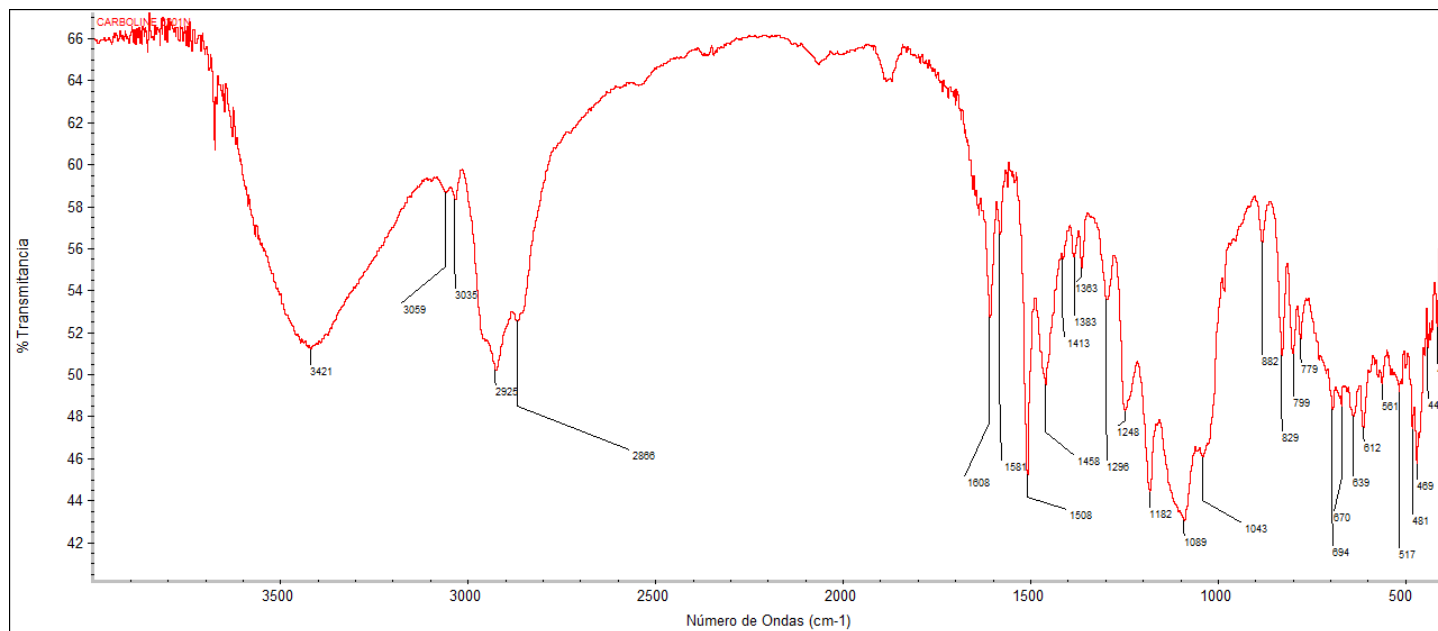


Figura 46: Espectro obtenido para el recubrimiento B.

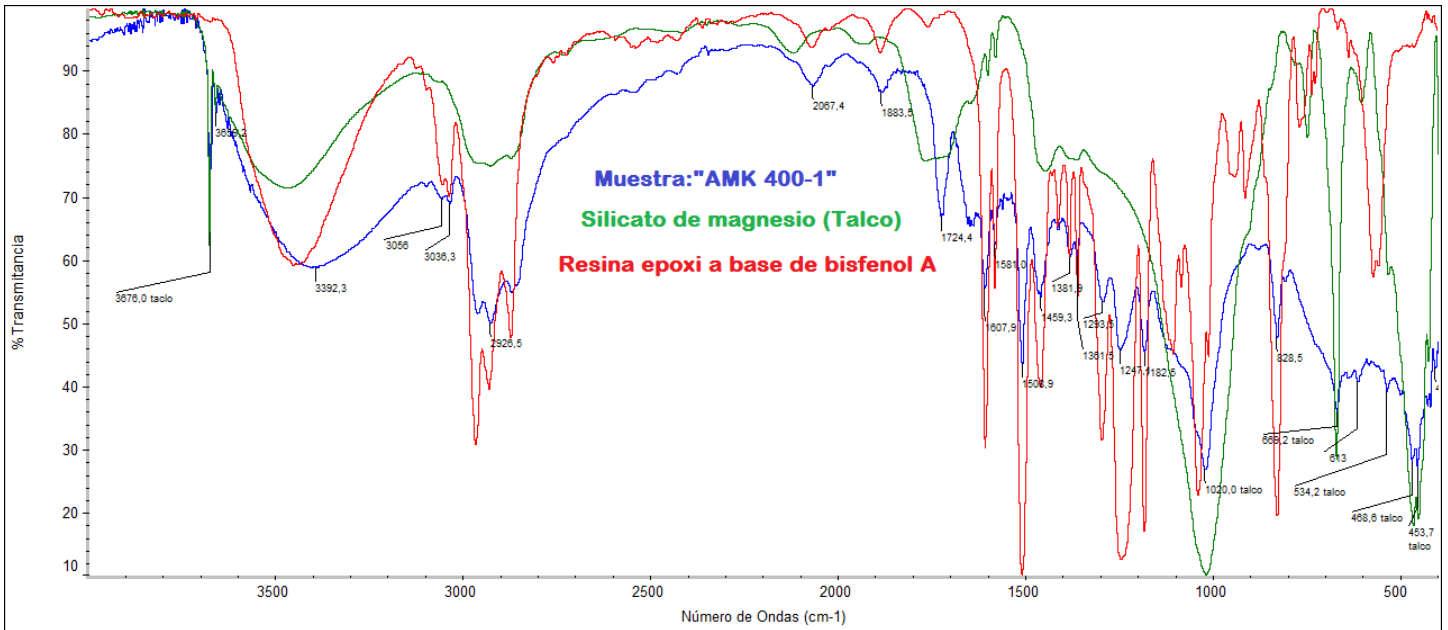


Figura 47: Espectro comparativo obtenido para el recubrimiento B.

8.1.1 Discusión

En el caso del recubrimiento A no fue posible obtener un espectro comparativo ya que los picos característicos de las resinas epoxi que se cotejaron (disponibles en la librería de espectros), no coincidían con los de dicho recubrimiento. Por lo tanto, los mecanismos de degradación considerados para este caso fueron aquellos correspondientes a una resina epoxi curada con amina alifática según lo expuesto en la tabla 1.

Por otro lado, comparando el espectro B obtenido con la biblioteca de espectros se pudo concluir que el recubrimiento B es una resina epoxi a base de bisfenol A ya que los picos característicos coinciden por bandas con el espectro color rojo tomado como referencia, con lo cual los mecanismos de degradación considerados en este caso serán aquellos correspondientes a dicha especie.

8.1 Caracterización inicial a través de DSC.

A continuación, se presentan las corridas DSC realizadas para los dos recubrimientos a las rampas de calentamiento de 2, 4, 6, 8 y 10 C/min, conforme lo estipula la norma [36] para calcular la energía de activación de cada uno de ellos.

8.1.1 Recubrimiento A.

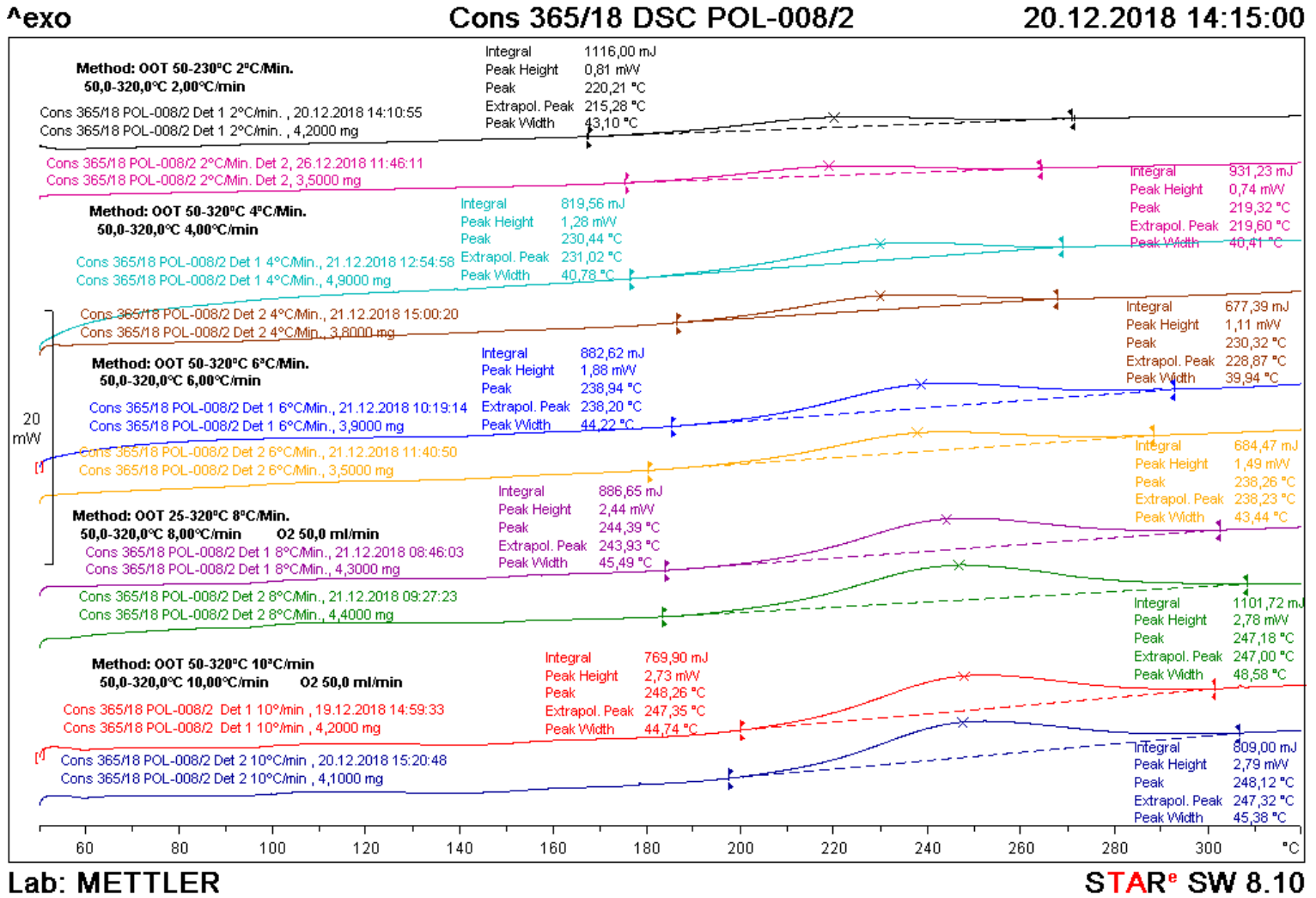
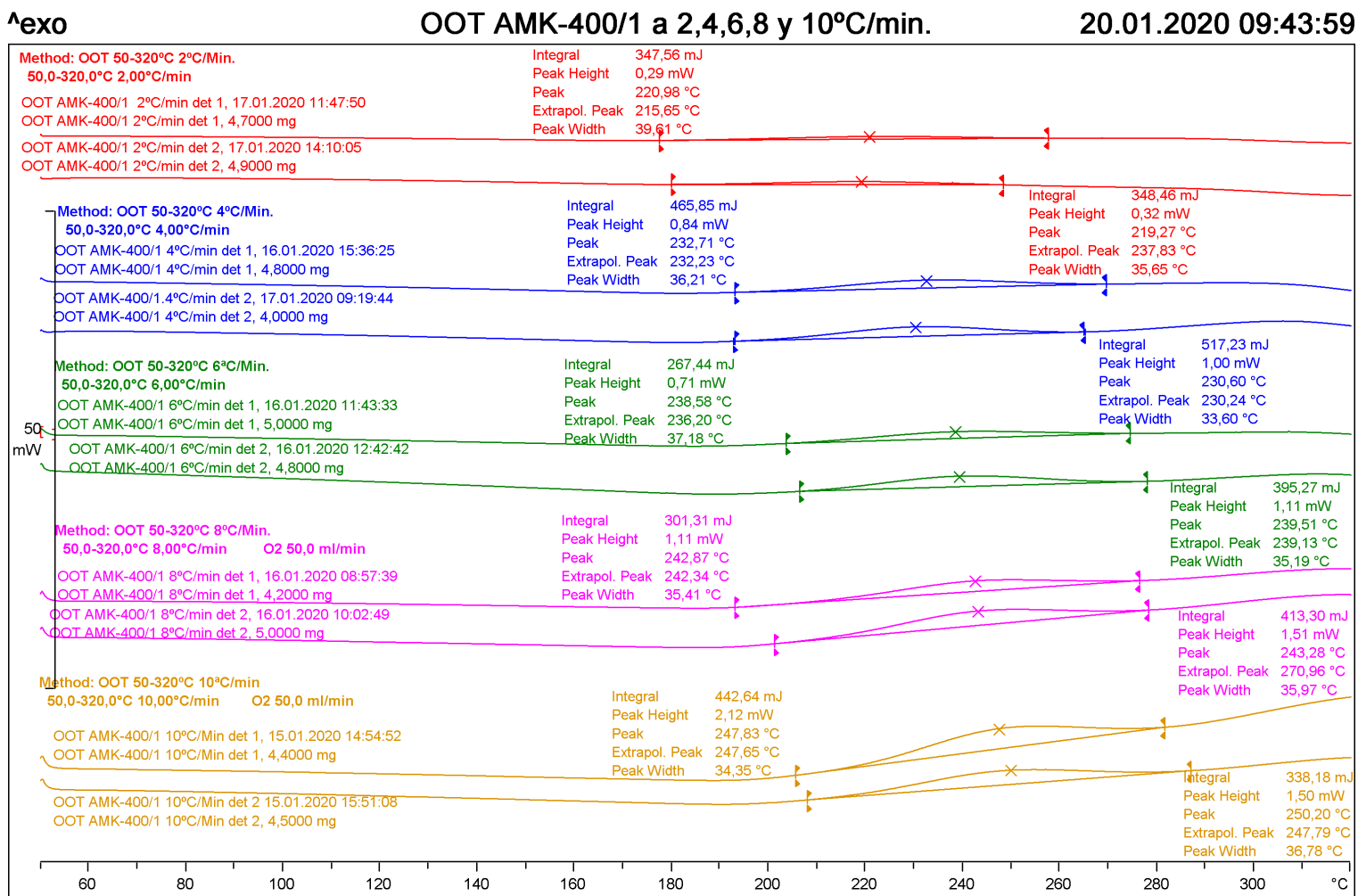


Figura 48: Corridas DSC obtenidas para el recubrimiento A.

Método OOT							
Temperaturas Pico de Exoterma (°C) para el Recubrimiento A							
Rampa de Calentamiento	Determinación 1		Determinación 2		Media		
	Valor	Incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Valor	Desvío Estándar	Incertidumbre
2°C/min	220	±13	219	±13	220	1	±13
4°C/min	230	±13	230	±13	230	0,1	±13
6°C/min	239	±14	238	±14	239	0,5	±14
8°C/min	244	±14	247	±14	246	2	±14
10°C/min	248	±14	248	±14	248	0,1	±14

Tabla 9: Valores de las OOT obtenidas en las distintas rampas de calentamiento y sus respectivas incertidumbres.

8.1.2 Recubrimiento B.



La

Figura 49: Corridos DSC obtenidos para el recubrimiento B.

10

Método OOT							
Temperaturas Pico de Exoterma (°C) para el Recubrimiento B							
Rampa de Calentamiento	Determinación 1		Determinación 2		Media		
	Valor	Incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Valor	Desvío Estándar	Incertidumbre
2°C/min	221	±13	219	±13	220	1,2092	±13
4°C/min	233	±13	231	±13	232	1,492	±14
6°C/min	239	±14	240	±14	239	0,6576	±14
8°C/min	243	±14	243	±14	243	0,2899	±14
10°C/min	248	±14	250	±14	249	1,6758	±15

Tabla 10: Valores de las temperaturas pico de exoterma obtenidas en las distintas rampas de calentamiento y sus respectivas incertidumbres.

8.1.3 Discusión

Como se puede visualizar en el ANEXO C, las dos corridas realizadas para cada uno de los recubrimientos pueden considerarse rectas ya que presentan un R^2 cercano a la unidad, esto confirma el comportamiento tipo Arrhenius tanto para el recubrimiento A, como para el B. Por otro lado, las energías finales obtenidas y sus respectivas incertidumbres calculadas (ver ANEXO C) se pueden ver en tabla 11.

	Valor	Unidad	Incertidumbre
Energía de activación del recubrimiento A	108373,34	J/mol	+/- 3054,84
Energía de activación del recubrimiento B	114156,45	J/mol	+/- 3204,86

Tabla 11: Energías de activación finales para cada recubrimiento y sus respectivas incertidumbres.

8.2 Dosimetría e irradiación con una fuente de Co 60.

Dado que se pretendían irradiar ocho placas de las dimensiones antes dicha y cada una tendría sobre la siguiente un efecto de blindaje, se realizó una dosimetría para tener certeza de la dosis que cada una de ellas recibiría. Con lo cual se colocaron cuatro dosímetros dispuestos de la siguiente manera:

1. placa frontal
2. placa posterior
3. placa central
4. lateral del dispositivo de madera



Figura 50: a la izquierda se visualiza el conjunto antes de la irradiación y a la derecha luego de la irradiación.

Cabe aclarar que, el segundo set de muestras irradiadas se realizó en 2 conjuntos de 4 placas cada uno, logrando de esta manera menor dispersión entre las dosis totales absorbidas de cada placa.

La dosimetría tuvo una duración de 4 horas, el resultado de la misma puede verse en la siguiente tabla:

Resultado de la dosimetría realizada en la PISI						
Número de dosímetro	Absorbancia	Espesor	ABS/ESP	Dosis (kGy)	Horas	Tasa de dosis (kGy/h)
1	0,5879	2,78	0,211	19,7	4	4,925
2	0,334	2,926	0,1141	7,8	4	1,95
3	0,319	2,777	0,1169	8,1	4	2,025
A2Lat	0,567	2,738	0,207	19,2	4	4,8

Tabla 12: Tabla realizada con el formulario entregado por la PISI luego de la dosimetría.

Con las tasas de dosis correspondientes a cada posición de los dosímetros colocados y con la cantidad de horas de irradiación, se puede calcular la dosis total absorbida para esas tres placas. Para los cinco restantes se realizó la interpolación según la curva de la figura 51, la cual corresponde a un ajuste exponencial que a su vez es el que describe el fenómeno de atenuación exponencial y que tiene el menor R² (o sea es congruente con el fenómeno antes dicho).

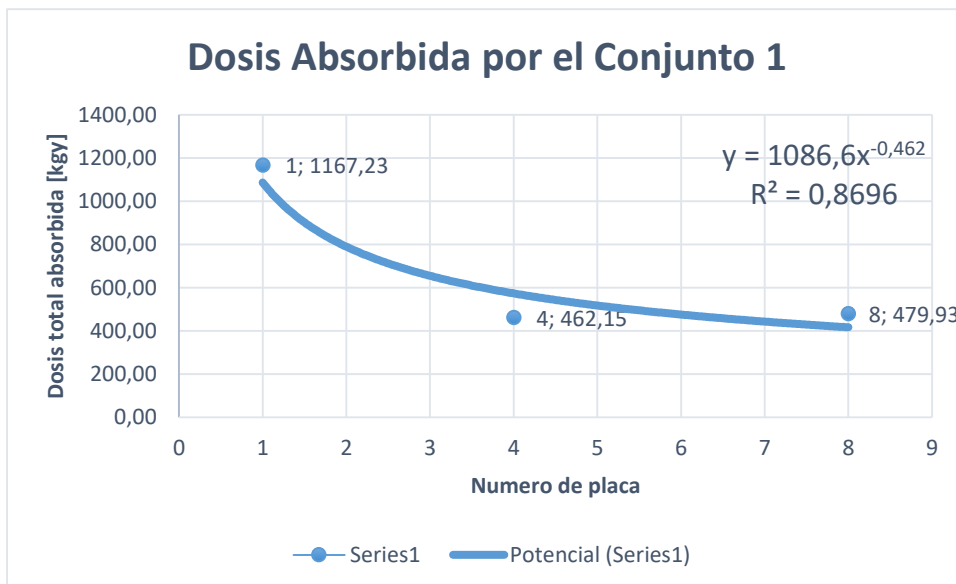


Figura 51: Curva realizada con los 3 puntos de la dosimetría.

<i>Posición</i>	<i>Código de placa</i>	<i>Recubrimiento</i>	<i>Tasa de dosis según dosimetría [kGy/h]</i>	<i>Horas de irradiación</i>	<i>Dosis Absorbida según dosimetría [kGy]</i>	<i>Dosis Absorbida interpolada [kGy]</i>
1	MPR002/004/02	B	4,925	237	1167,23	1167,23
2	MCR002/006/05	A		237		788,85
3	MPR002/004/05	B		237		654,09
4	MCR002/006/10	A	1,95	237	462,15	462,15
5	MPR002/004/08	B		237		516,59
6	MCR002/006/11	A		237		474,86
7	MPR002/004/07	B		237		442,22
8	MCR002/006/12	A	2,025	237	479,93	479,93

Tabla 13: Distribución de dosis absorbidas por posición para el conjunto 1.

Como se mencionó antes, para el segundo conjunto de muestras dado que ya se habían encontrado puntos dentro del recinto correspondiente a la tasa de dosis que se pretendía utilizar (2kGy/h) y que además se dividieron las 8 placas en dos conjuntos distintos de 4 placas cada uno, se obtuvieron dosis homogéneas (certificadas por la PISI) en el rango de 225 y 250 kGy.

El primer conjunto fue el utilizado para los envejecimientos térmicos acelerados a 15 años y el segundo (más homogéneo) para los envejecimientos térmicos acelerados a 40 años.

8.3 Cálculo de los tiempos de envejecimiento térmico.

Con las energías de activación obtenidas para cada uno de los recubrimientos y utilizando el modelo de Arrhenius se calcularon los tiempos de envejecimiento térmico a 15 y 40 años donde las temperaturas de servicio y de envejecimiento acelerado se pueden visualizar en la siguiente tabla:

<i>Temperaturas</i>		<i>°C</i>
<i>En Servicio</i>	<i>T1</i>	<i>40</i>
<i>Envejecimiento acelerado</i>	<i>T2</i>	<i>95</i>

Tabla 14: Temperaturas de servicio y de envejecimiento acelerado.

Por otro lado, cabe destacar que, por una cuestión de propagación de incertidumbres, se tomó la condición más conservativa en cada caso y por ende los tiempos de exposición a la temperatura de envejecimiento acelerado fueron los resaltados en rojo según cada tabla.

8.3.1 Programa de envejecimiento térmico para el recubrimiento A.

Tiempo de Envejecimiento Acelerado del Recubrimiento A a 15 años			
	Valores de Ea	t2 (Años)	t2 (Dias)
Ea1	112747,947	0,023	8,485
Ea2	103998,729	0,038	14,017
Ea Media	108373,338	0,030	10,906

Tabla 15: Tiempos calculados a 15 años para el recubrimiento A.

Tiempo de Envejecimiento Acelerado del Recubrimiento A a 40 años			
	Valores de Ea	t2 (Años)	t2 (Dias)
Ea1	112747,947	0,062	22,625
Ea2	103998,729	0,102	37,380
Ea Media	108373,338	0,080	29,081

Tabla 16: Tiempos calculados a 40 años para el recubrimiento A.

8.3.2 Programa de envejecimiento térmico para el recubrimiento B.

Tiempo de Envejecimiento Acelerado del Recubrimiento B a 15 años			
	Valores de Ea	t2 (Años)	t2 (Dias)
Ea1	123307,187	0,013	4,629
Ea2	105005,716	0,036	13,230
Ea Media	114156,452	0,021	7,826

Tabla 17: Tiempos calculados a 15 años para el recubrimiento B.

Tiempo de Envejecimiento Acelerado del Recubrimiento B a 40 años			
	Valores de Ea	t2 (Años)	t2 (Días)
Ea1	123307,187	0,034	12,344
Ea2	105005,716	0,097	35,281
Ea Media	114156,452	0,057	20,869

Tabla 18: Tiempos calculados a 40 años para el recubrimiento B.

Con estos tiempos calculados se envejecieron 4 muestras de cada recubrimiento, en hornos de convección forzada tomando los tiempos de permanencia más conservativos, o sea los resaltados en rojo.

8.3.3 Discusión

En esta etapa de la secuencia de ensayos, o sea, luego de los envejecimientos por radiación y temperatura a 15 y 40 años las muestras del recubrimiento A y del recubrimiento B no presentaron ninguno de los defectos superficiales tipificados en la norma [22] (ampollas, fisuras, descascaramientos, entre otras), únicamente se visualizó un cambio en la coloración (ver figura 52) de ambos el cual es esperable, dado los procesos de termo oxidación que se presentan con la exposición de los mismos a las variables de radiación y temperatura descriptas en el marco teórico.



Figura 52: A la izquierda se observa el cambio de coloración del recubrimiento A y a la derecha el correspondiente al recubrimiento B.

8.4 Caracterización Intermedia a través de FTIR

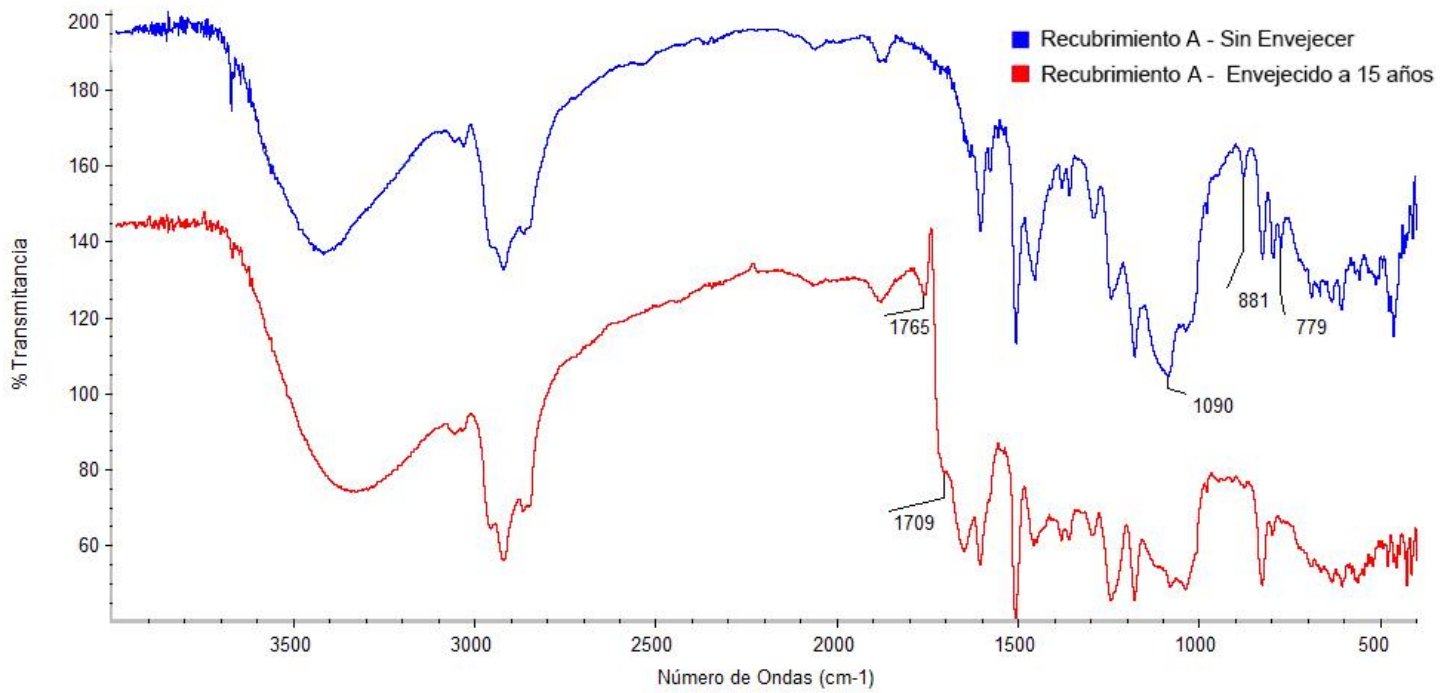


Figura 53: Espectros antes y después de los envejecimientos por radiación y temperatura del recubrimiento A.

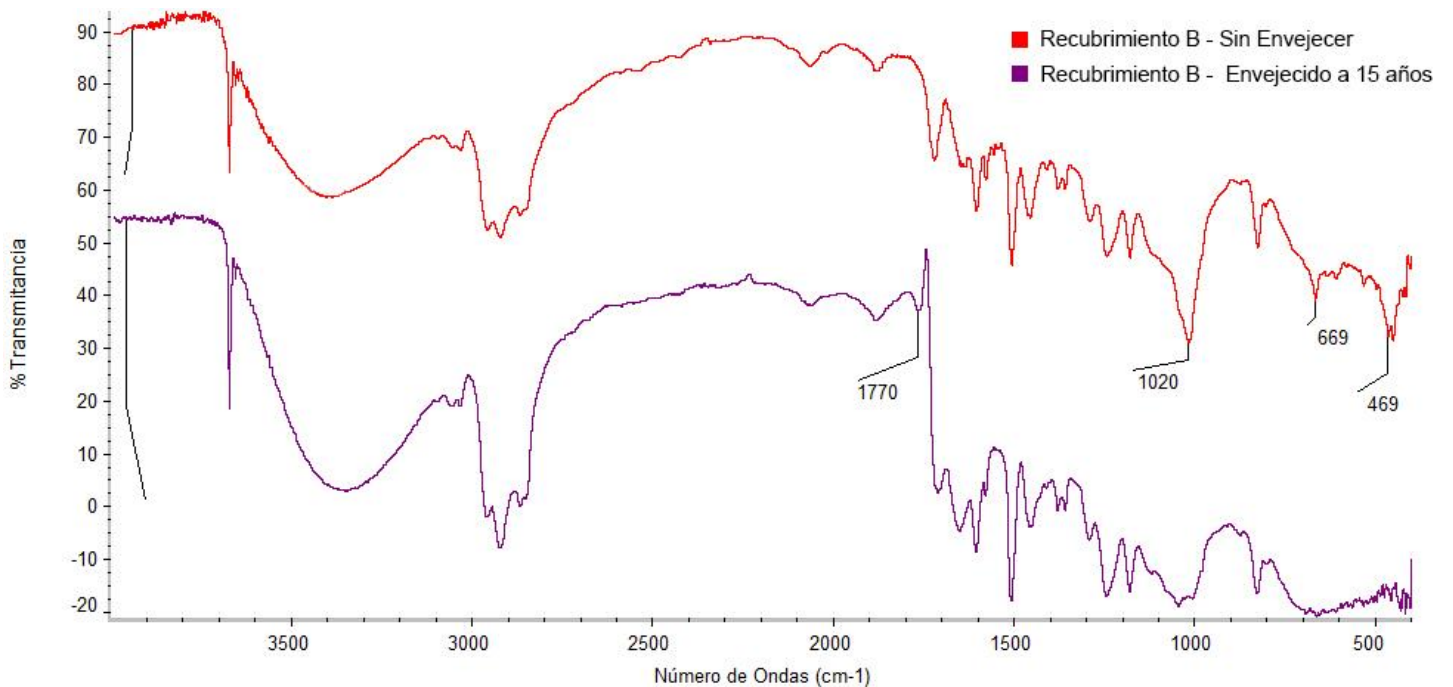


Figura 54: Espectros antes y después de los envejecimientos por radiación y temperatura del recubrimiento B.

8.4.1 Discusión

Comparando los espectros antes y luego de los envejecimientos para el recubrimiento A, se observa que el mismo mantuvo su estructura química general ya que presenta los mismos picos característicos por bandas. Sin embargo, a 1765 cm^{-1} y 1709 cm^{-1} se visualizan dos nuevos picos característicos de baja intensidad los cuales son consistentes a la formación de grupos carbonilos y/o amidas producto de eventos de escisión de cadenas, producidos principalmente por la radiación gamma, ya que como se explicó en el marco teórico, la temperatura de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente al envejecimiento térmico acelerado, tiene una influencia menor tanto en la pérdida de masa como en la formación de nuevos grupos funcionales. Además, se observa un pico a 1090 cm^{-1} que no pudo ser identificado.

Respecto al recubrimiento B, el mismo también mantuvo su estructura química, presentando un pico característico adicional a 1770 cm^{-1} el cual también puede atribuirse a la formación de grupos carbonilos. Además, se observan dos picos a 669 cm^{-1} y 449 cm^{-1} que no pudieron ser identificados.

Por lo antes dicho puede afirmarse que, si bien hay vestigios de degradación en los dos recubrimientos, presentan un comportamiento estable a las variables ambientales a las cuales fueron expuestos.

8.5 Caracterización intermedia a través de DSC utilizando el método OOT.

8.5.1 Consideraciones previas.

Los segundos picos exotérmicos correspondientes a las corridas DSC de las muestras envejecidas a 15 años, tanto para el recubrimiento A como el B, no serán tenidos en cuenta en el posterior análisis de la evolución de las temperaturas pico de exoterma, ya que en la caracterización inicial se llegó a una temperatura final de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (con lo cual no se visualiza la segunda exoterma) y en la intermedia a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.5.2 Recubrimiento A envejecido a 15 años.

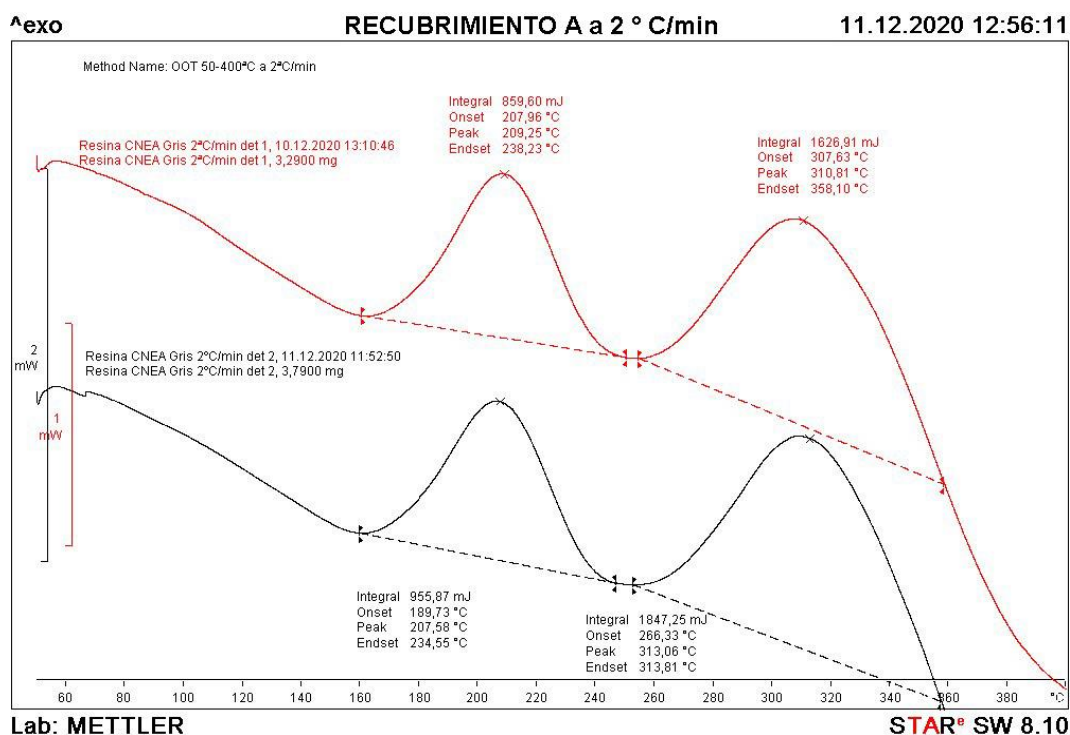


Figura 55: Rampa a 2 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento A.

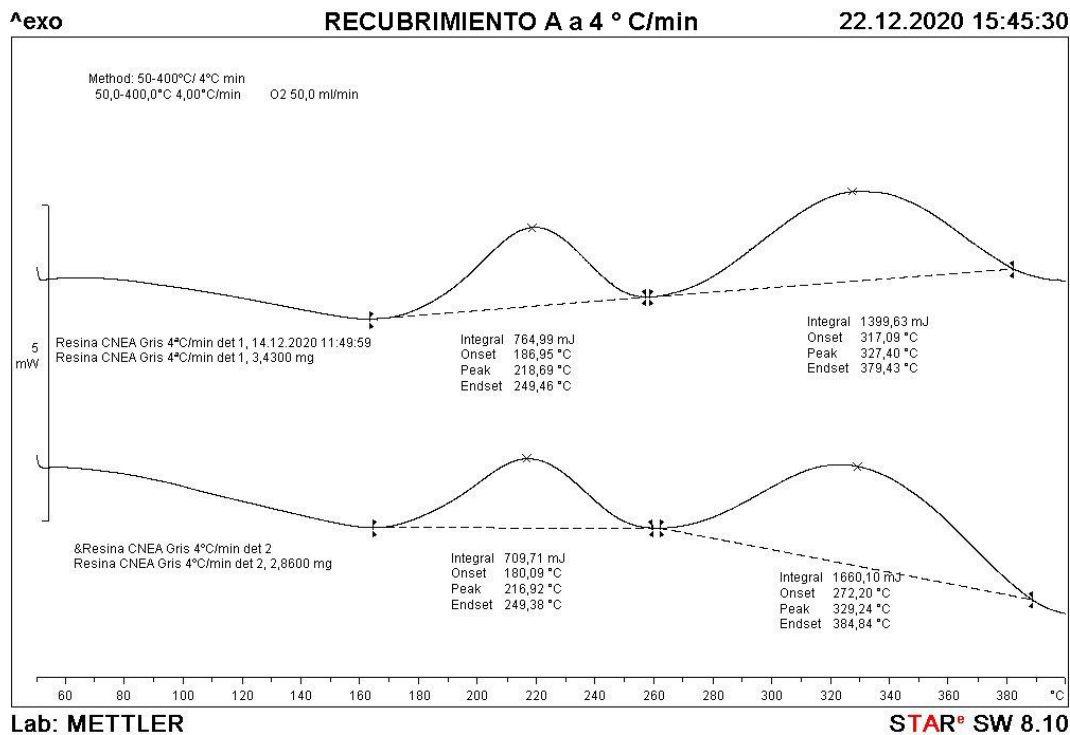


Figura 56: Rampa a 4 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento A.

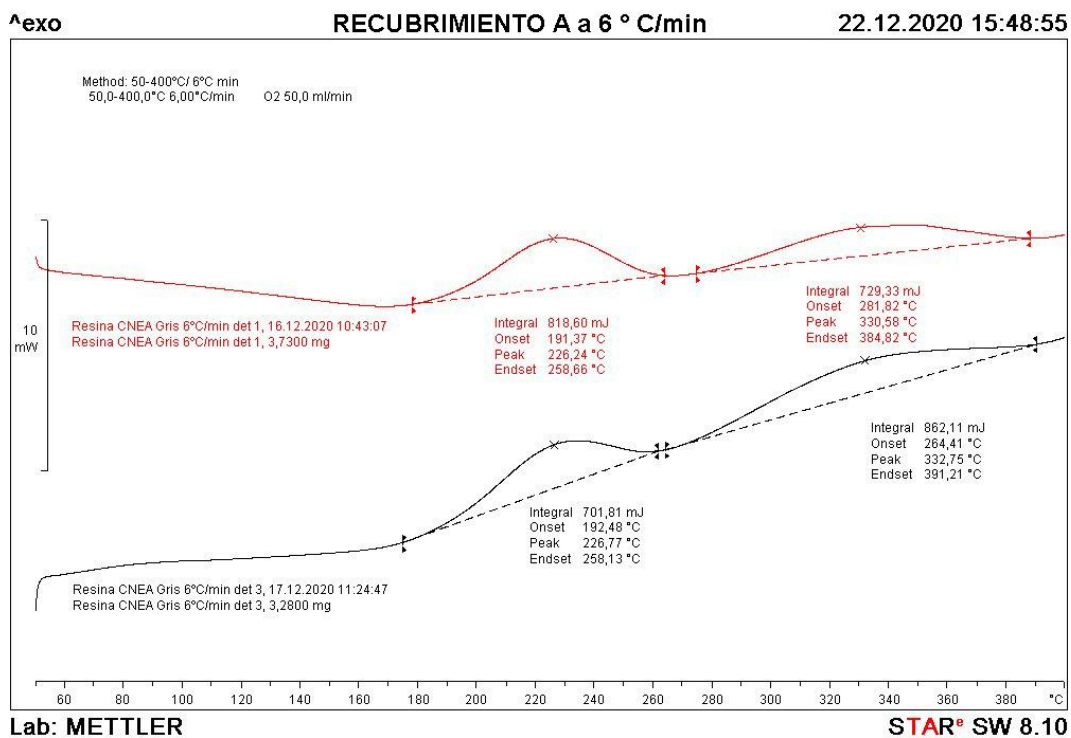


Figura 57: Rampa a 6 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento A.

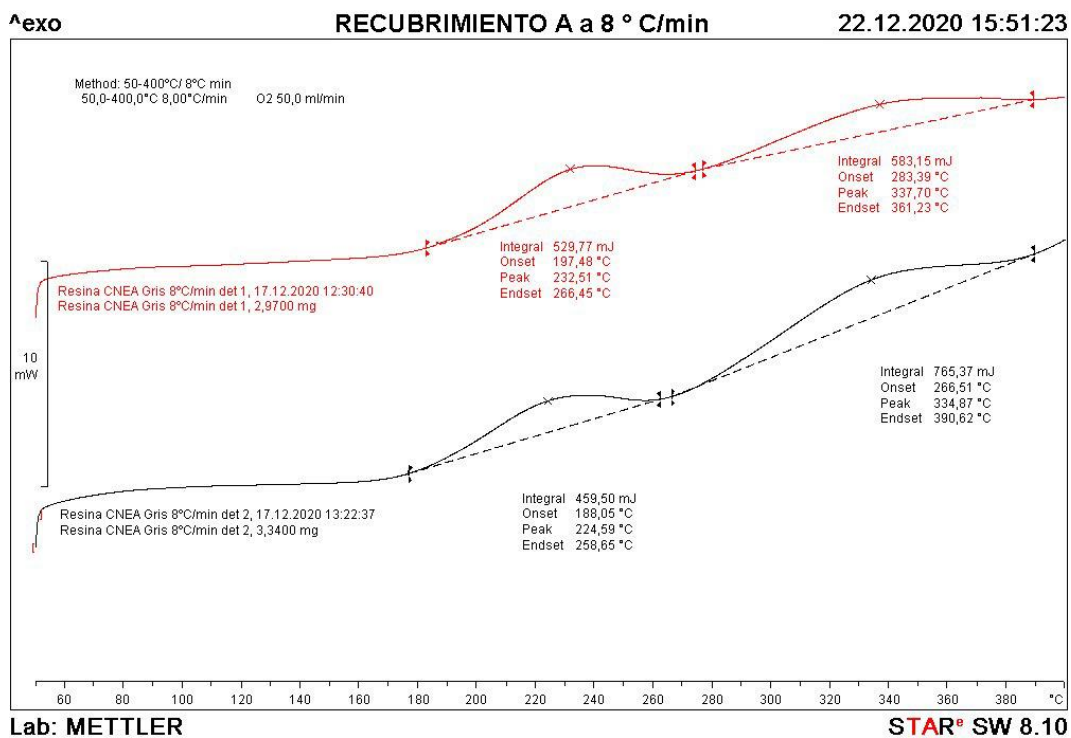


Figura 58: Rampa a 8 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento A.

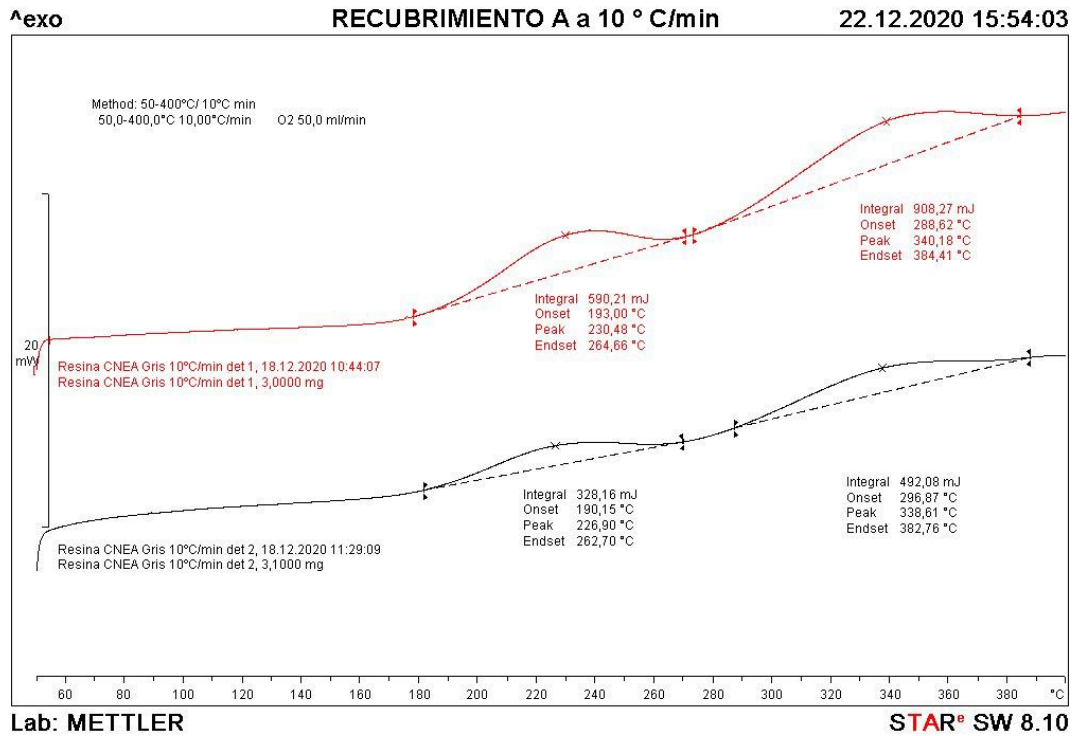


Figura 59: Rampa a 10 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento A.

Método OOT							
Temperaturas Pico de Exoterma (°C) para el Recubrimiento A Envejecido a 15 años							
Rampa de Calentamiento	Determinación 1		Determinación 2		Media		
	Valor	Incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Valor	Desvío Estándar	Incertidumbre
2°C/min	209	12	208	12	208	1	12
4°C/min	219	13	217	13	218	1	13
6°C/min	226	13	227	13	227	0	13
8°C/min	233	13	225	13	229	6	15
10°C/min	230	13	227	13	229	3	14

Tabla 19: Valores de las temperaturas pico de exoterma obtenidas en las distintas rampas de calentamiento y sus respectivas incertidumbres para el recubrimiento A envejecido a 15 años.

8.5.2.1 Discusión

Al comparar las temperaturas pico de exoterma de la caracterización inicial respecto de la caracterización intermedia a 15 años, se encuentra que hubo variación en las mismas (en el orden de 20 °C como puede verse en la tabla 20), esto puede atribuirse a que las condiciones aceleradas de envejecimiento a las cuales fue expuesto (radiación gamma y temperatura), comenzaron a alterar levemente las propiedades químicas del recubrimiento, lo cual puede visualizarse en las menores temperaturas de inicio de oxidación lo que a su vez indica que hubo degradación previa. Lo mismo puede verse en la figura 60.

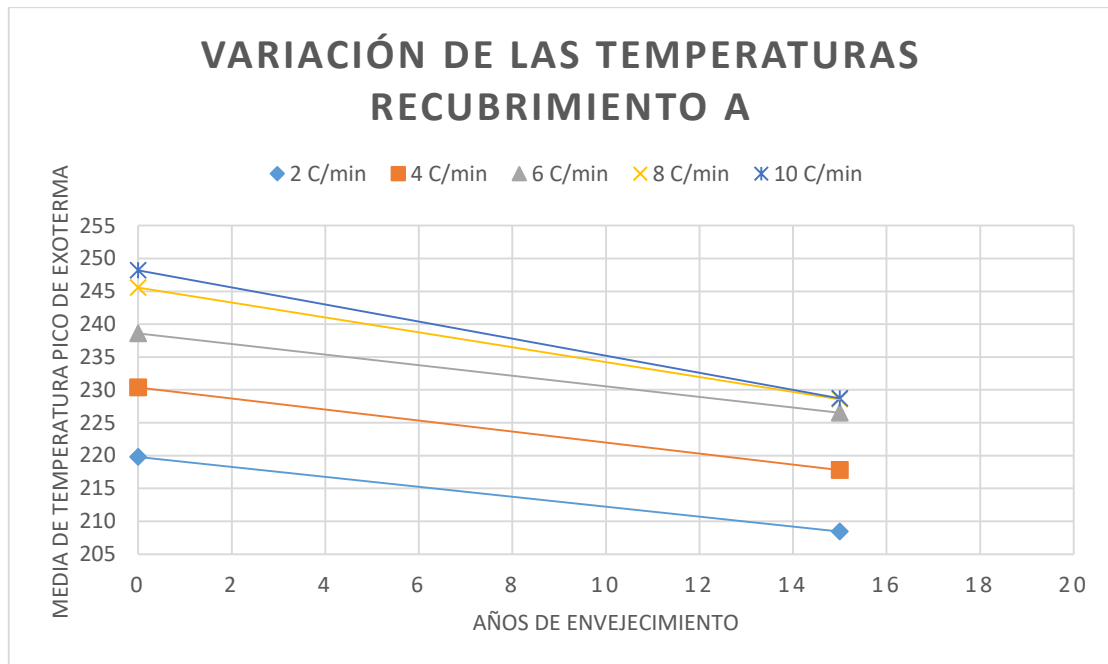


Figura 60: Evolución de las temperaturas del recubrimiento A sin envejecer y envejecido a 15 años.

Rampa de Calentamiento [C/min]	Temperaturas Medias Iniciales [C]	Temperaturas Medias a 15 años [C]	Diferencia Porcentual
2	220	208	-5,2%
4	230	218	-5,5%
6	239	227	-5,1%
8	246	229	-6,9%
10	248	229	-7,9%

Tabla 20: Variación porcentual de las temperaturas.

8.5.3 Recubrimiento B envejecido a 15 años.

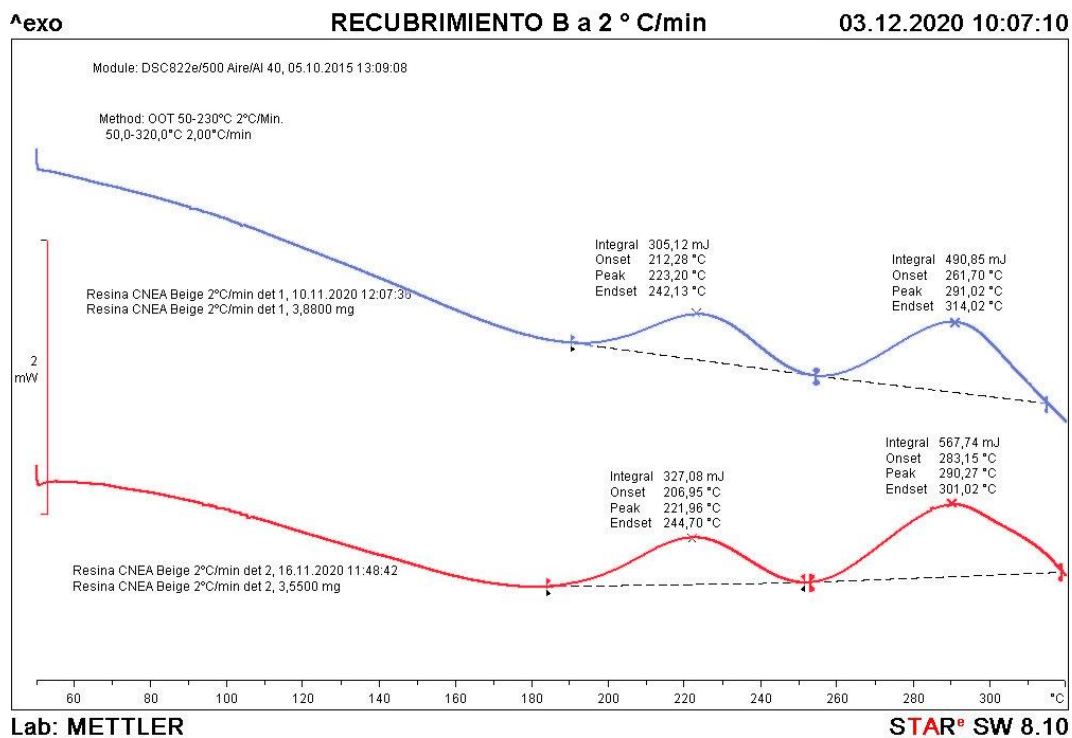


Figura 61: Rampa a 2 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento B.

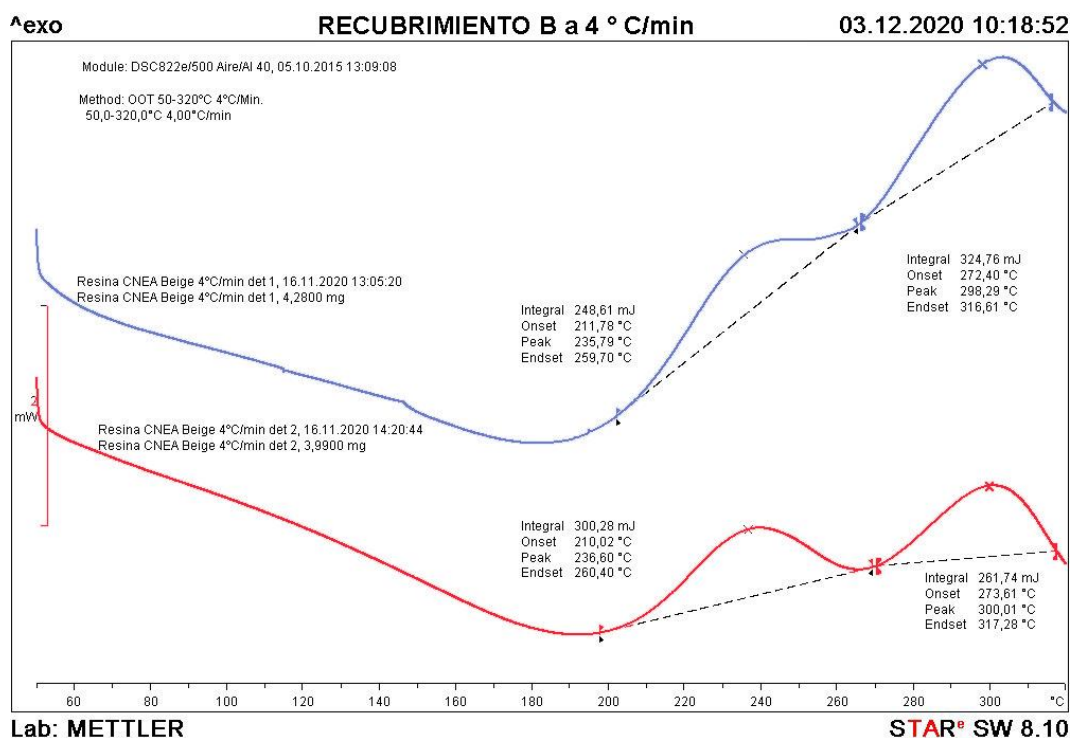


Figura 62: Rampa a 4 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento B.

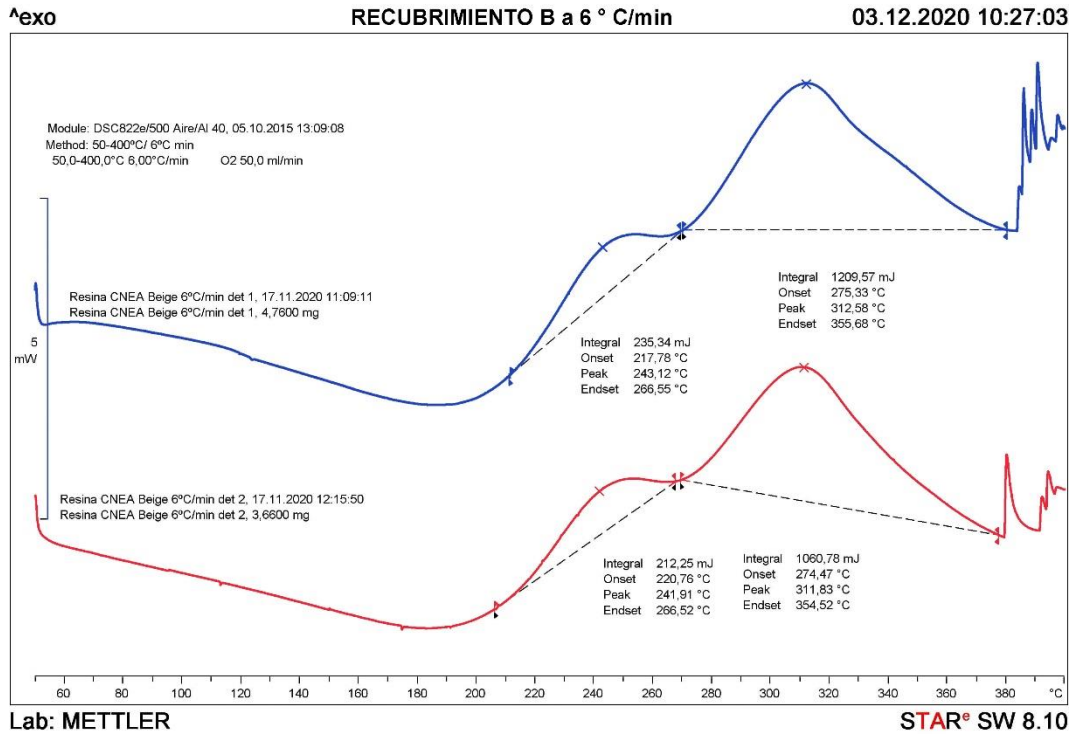


Figura 63: Rampa a 6 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento B.

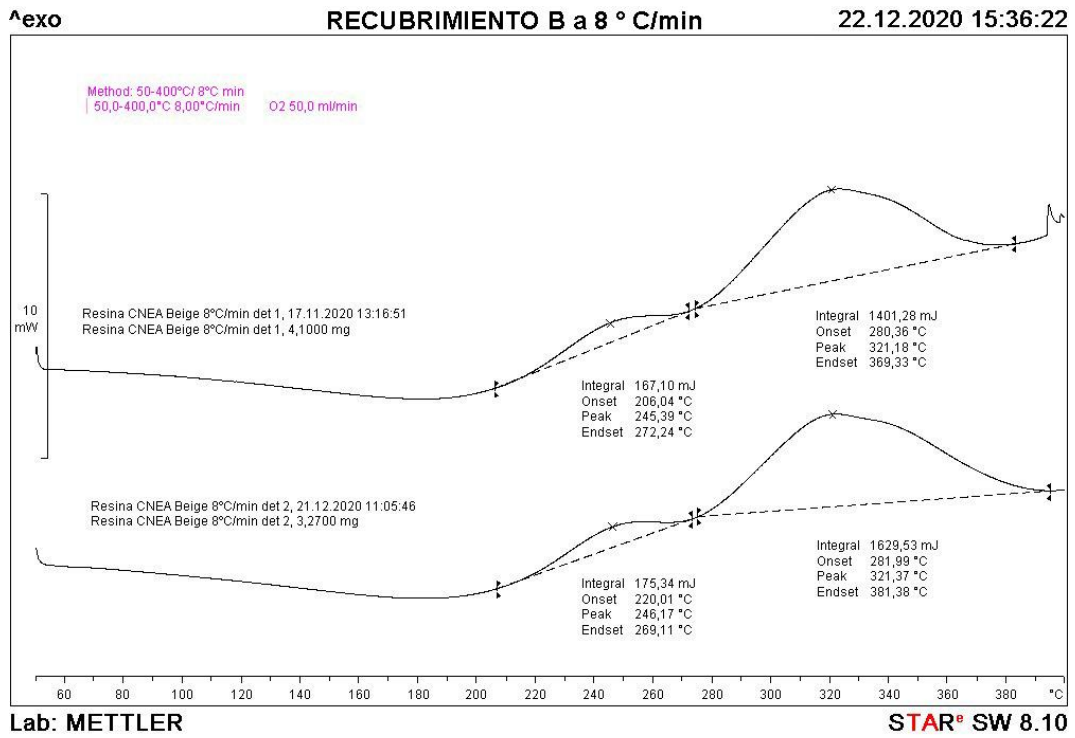


Figura 64: Rampa a 8 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento B.

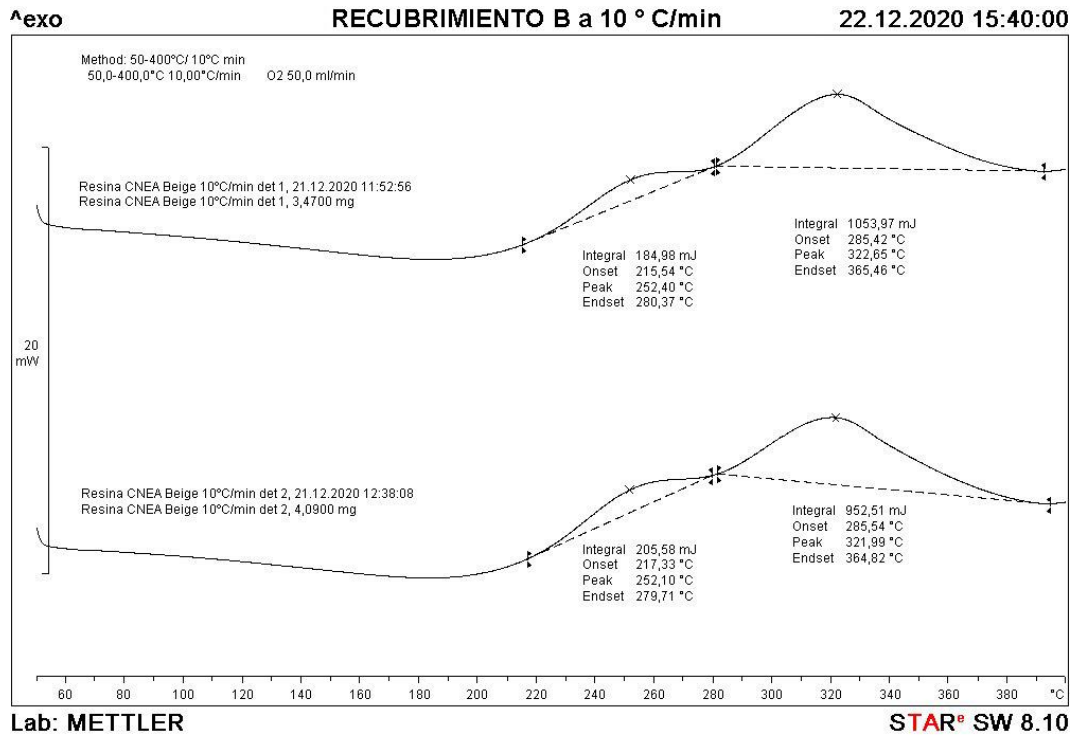


Figura 65: Rampa a 10 C/min para la muestra envejecida a 15 años del recubrimiento B.

Método OOT

Temperaturas Pico de Exoterma (°C) para el Recubrimiento B

Rampa de Calentamiento	Determinación 1		Determinación 2		Media		
	Valor	Incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Valor	Desvío Estándar	Incertidumbre
2°C/min	223	13	222	13	223	1	13
4°C/min	236	14	237	14	236	1	14
6°C/min	243	14	242	14	243	1	14
8°C/min	246	14	246	14	246	0	14
10°C/min	252	15	252	15	252	0	15

Tabla 21: Valores de las temperaturas pico de exoterma obtenidas en las distintas rampas de calentamiento y sus respectivas incertidumbres para el recubrimiento B envejecido a 15 años.

8.5.4 Discusión

Al comparar las temperaturas pico de exoterma de la caracterización inicial respecto de la caracterización intermedia a 15 años, se encuentra que hubo poca variación en las mismas (en el orden de 3 °C como puede verse en la tabla 22), esto puede atribuirse a una buena estabilidad química del recubrimiento y sugiere un comportamiento idóneo para las condiciones de envejecimiento acelerado a las cuales fue sometido. Comparativamente con el recubrimiento A, presenta mejor comportamiento para las condiciones ambientales aplicadas. Lo mismo puede verse en la figura 66.

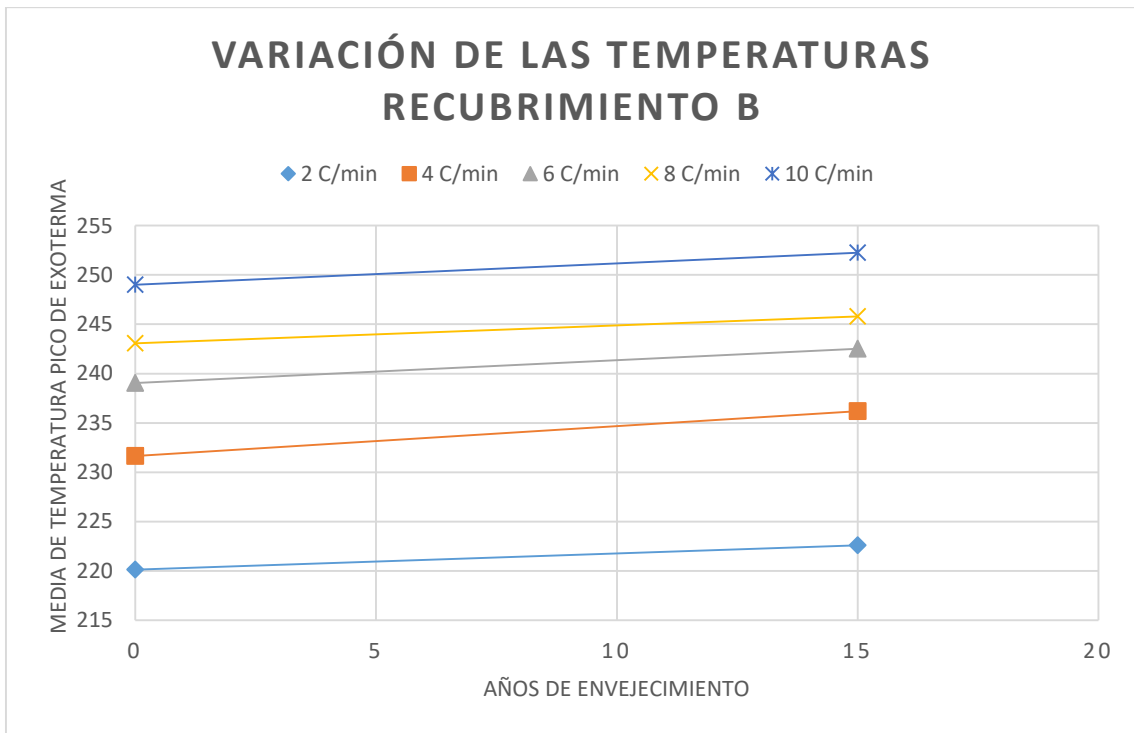


Figura 66: Evolución de las temperaturas del recubrimiento B sin envejecer y envejecido a 15 años.

Rampa de Calentamiento [C/min]	Temperaturas Medias Iniciales [C]	Temperaturas Medias a 15 años [C]	Diferencia Porcentual
2	220	223	1,1%
4	232	236	2,0%
6	239	243	1,5%
8	243	246	1,1%
10	249	252	1,3%

Tabla 22: Variación porcentual de las temperaturas.

8.6 Ensayo de adhesión

8.6.1 Consideraciones previas

Dada la dispersión obtenida en la dosis absorbida por el primer conjunto de 8 placas se podrá analizar la evolución de la tensión de adhesión de los recubrimientos tanto por años de envejecimiento térmico como por dicha dosis. Esto permitirá vislumbrar cuál de las dos principales variables ambientales (radiación gamma y temperatura) tienen mayor efecto en la degradación de los recubrimientos. Por otra parte es menester resaltar que el valor mínimo de adhesión estipulado por la norma [32] para pinturas nivel 1 es de 200 psi (1,38 MPa) el cual aparece en los gráficos como rectas paralelas al eje de abscisas.

Por otro lado, los resultados obtenidos en la medición de adherencia por el método de tracción en un recubrimiento orgánico están influenciados por el sustrato empleado, por la preparación superficial del mismo, por el proceso de aplicación empleado, por el proceso de curado de la película y por las características intrínsecas del tipo de pintura/esquema aplicado. Todo esto, junto con los resultados sumamente heterogéneos obtenidos en mediciones de incertidumbre realizadas sobre diferentes muestras y con la máxima diferencia aceptable en ensayos interlaboratorio (41 % para instrumentos tipo II) indican que no es posible aplicar el cálculo de incertidumbre en este ensayo [43].

8.6.2 Recubrimiento A

A continuación, se presentan los valores de adhesión para el recubrimiento A en los distintos casos de envejecimiento y se realiza una comparación de cómo varía dicha propiedad con la dosis absorbida por placa. Además, se muestran los modos de fallas obtenidos en cada caso.

Recubrimiento A					
Código de Placa	MCS002/005/09	MCR002/006/12	MCR002/006/10	MCR002/006/06	MCR002/006/07
Años de Envejecimiento	0	15	15	40	40
Dosis Absorbida	0	479,9	462,2	250	250
Mediciones de Adhesión [MPa]	5	2	4	5	8
	13	4	4	6	3
	4	4	3	5	6
	4	5	5	3,5	3
	4,5	4	3	5	7
				3,5	4
Media	6,10	3,80	3,80	5,14	5,71

Tabla 23: Mediciones de adhesión realizadas en la placa de referencia y en placas envejecidas a 15 y 40 años para el recubrimiento A.

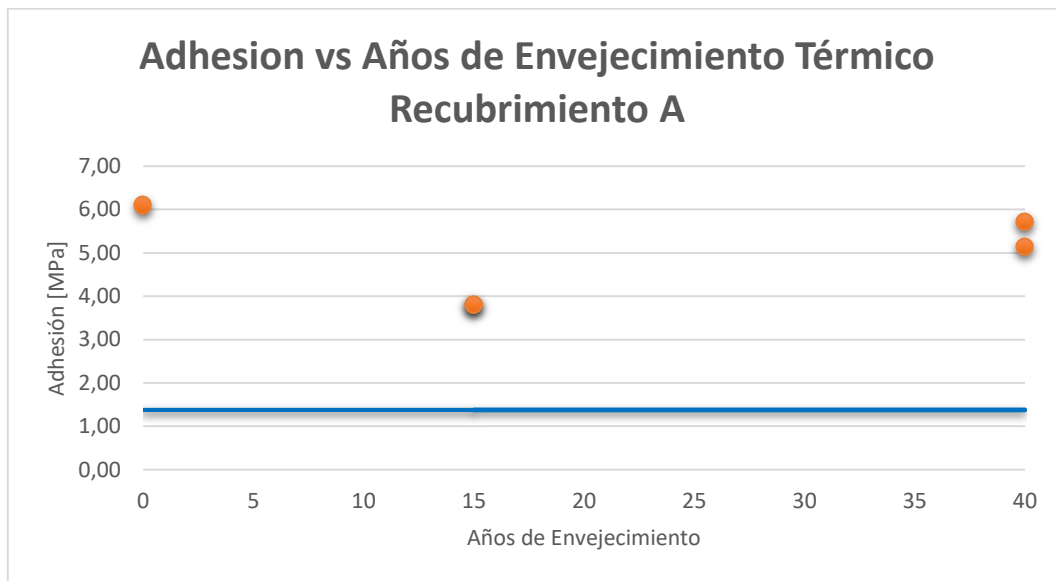


Figura 67: Evolución de la adhesión en los distintos casos de envejecimiento térmico para el recubrimiento A.

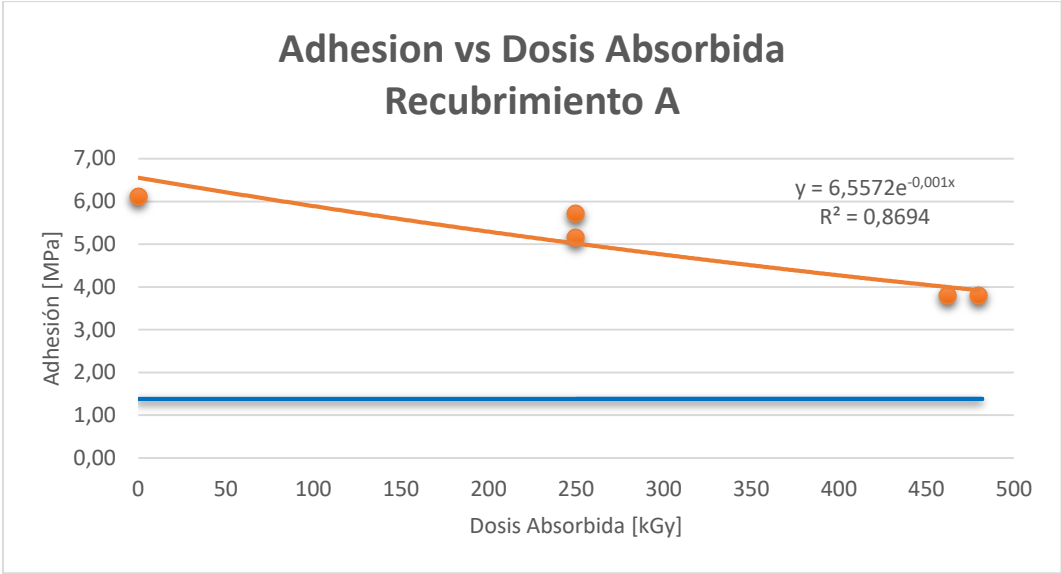


Figura 68: Evolución de la adhesión respecto a la dosis absorbida por placa para el recubrimiento A.



Figura 69: Mediciones realizadas en la placa de referencia del recubrimiento A, donde pueden verse los modos de falla.



Figura 70: Detalle del modo de falla (falla de cohesión entre capas de pintura) del recubrimiento A.

8.6.2.1 Discusión

Se observa para el recubrimiento A que todas las mediciones de adhesión realizadas en los distintos casos de envejecimiento son superiores al valor mínimo de 1,38 MPa, sin embargo, se visualiza en la figura 70, que el modo de falla de la placa de referencia corresponde a una falla de cohesión entre capas de pintura, esto indica que las características del adhesivo fueron suficientes para ensayar el recubrimiento y que los valores de tensión obtenidos son representativos, ya que si no hubiese quedado adherida ninguna capa de pintura en el doli se podría inferir que las características del adhesivo fueron insuficientes para ensayar el recubrimiento y por ende se esperarían mayores valores de tensión que los obtenidos.

Por otro lado, puede visualizarse el efecto preponderante de la radiación gamma en la evolución de la adhesión, ya que las placas envejecidas térmicamente a 15 años, pero con una mayor dosis absorbida presentan valores de adhesión menores que las placas envejecidas térmicamente a 40 años que tienen una menor dosis absorbida (la correspondiente al peor accidente, o sea 250 kGy).

8.6.3 Recubrimiento B

A continuación, se presentan los valores de adhesión para el recubrimiento B en los distintos casos de envejecimiento y se realiza una comparación de cómo varía dicha propiedad con la dosis absorbida por placa. Además, se muestran los modos de fallas obtenidos en cada caso.

Recubrimiento B					
Código de Placa	MPS/003/02	MPR002/004/02	MPR002/004/08	MPR002/004/06	MPR002/004/01
Años de Envejecimiento	0	15	15	40	40
Dosis Absorbida	0	1167,2	516,6	250	250
Mediciones de Adhesión [MPa]	4	2	3	12	3,5
	11	2	2	8	6
	10	2,5	2	6,5	12
	12	2,5	2,5	5	12
	12	2	5	4	3,5
				5,5	11
				11	
Media	9,80	2,20	2,90	7,38	8,00

Tabla 24: Mediciones de adhesión realizadas en la placa de referencia y en placas envejecidas a 15 y 40 años para el recubrimiento A.

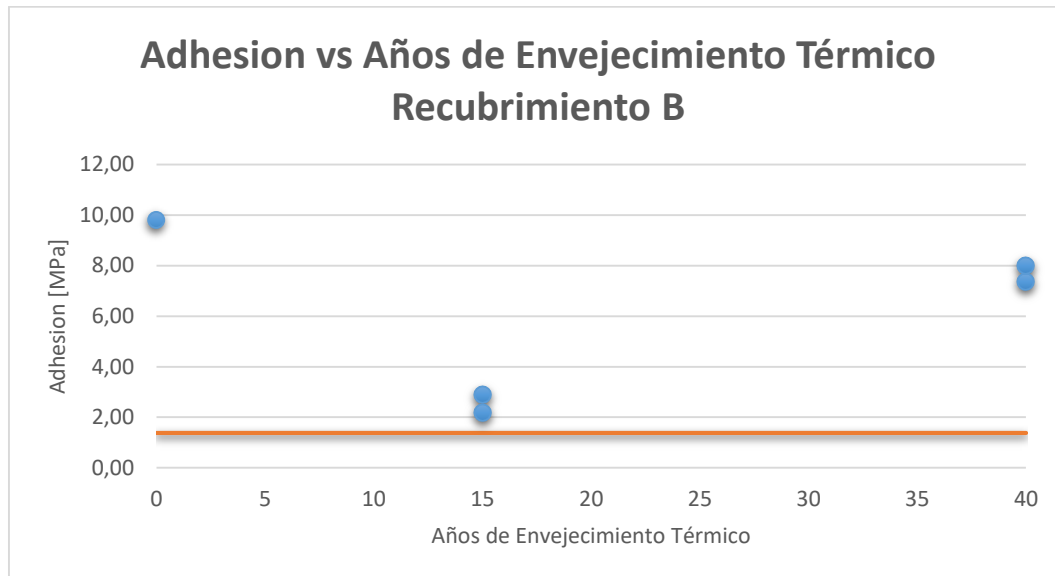


Figura 71: Evolución de la adhesión en los distintos casos de envejecimiento térmico para el recubrimiento B.

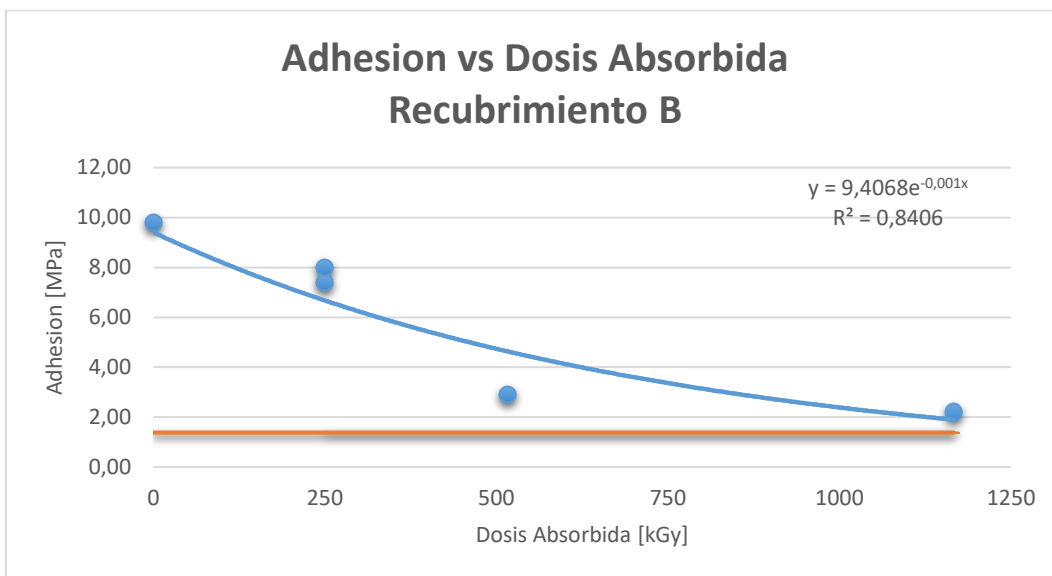


Figura 72: Evolución de la adhesión respecto a la dosis absorbida por placa para el recubrimiento B.

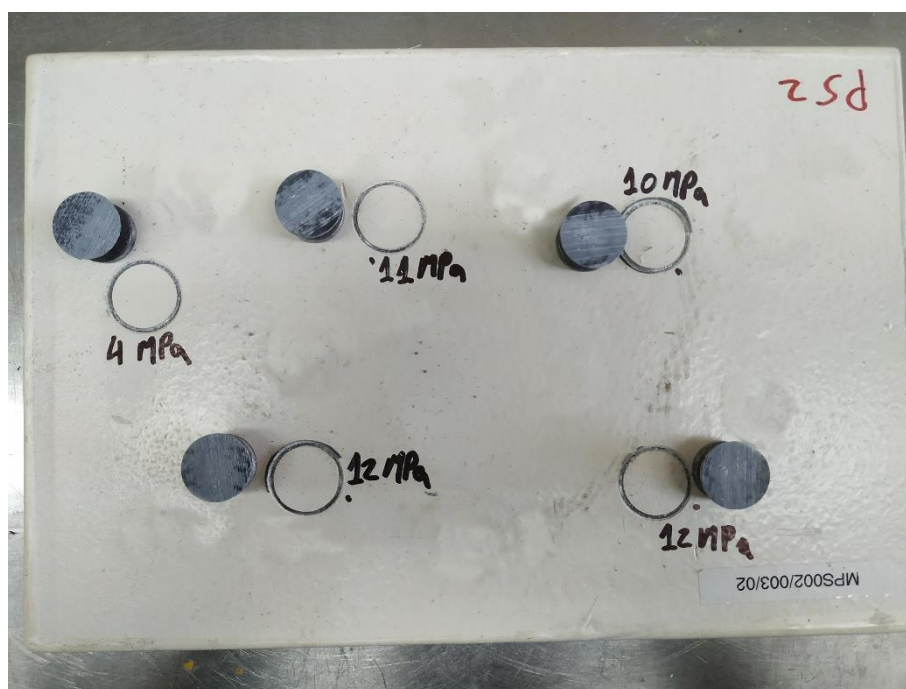


Figura 73: Mediciones realizadas en la placa de referencia del recubrimiento B, donde pueden verse los modos de falla.

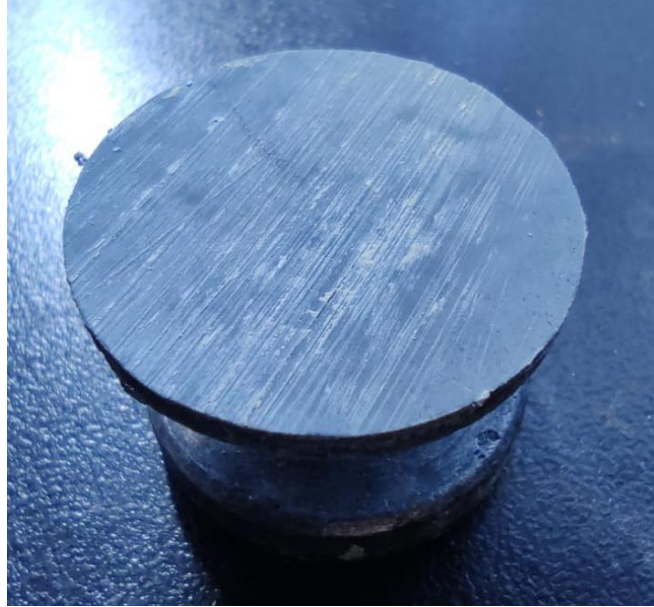


Figura 74: Detalle del modo de falla del recubrimiento B.

8.6.3.1 Discusión

Se observa para el recubrimiento B que todas las mediciones de adhesión realizadas en los distintos casos de envejecimiento son muy superiores al valor mínimo de 1,38 MPa. Por otro lado, analizando el modo de falla de la figura 74 se puede observar que, si bien existen ciertos vestigios de pintura, comparativamente con el recubrimiento A la cantidad de capas que presenta el dolli es menor. De esto podría inferirse que además de que los valores medios de adhesión tanto en la placa de referencia como en las placas envejecidas a 40 años fueron superiores, se podrían esperar valores aún mayores con un adhesivo de mejores características.

Por otro lado, puede visualizarse el efecto preponderante de la radiación gamma en la evolución de la adhesión, ya que las placas envejecidas térmicamente a 15 años, pero con una mayor dosis absorbida presentan valores de adhesión menores que las placas envejecidas térmicamente a 40 años que tienen una menor dosis absorbida (la correspondiente al peor accidente, o sea 250 kGy). Esto es consistente también con el comportamiento del recubrimiento A.

En la tabla 25 puede verse la comparación de la adhesión entre los dos recubrimientos en los dos casos extremos (placas sin envejecer y envejecidas a 40 años).

Comparación de adhesión entre Recubrimientos		
Años de Envejecimiento	0	40
Dosis Absorbida Promedio	0	250
Adhesión Promedio Recubrimiento A	6,10	5,43
Adhesión Promedio Recubrimiento B	9,80	7,69
Incremento Porcentual del Recubrimiento B respecto al Recubrimiento A	60,66%	41,61%

Tabla 25: Comparación en la adhesión de los dos recubrimientos.

8.7 Ensayo LOCA

8.7.1 Consideraciones previas

Mediante la utilización de un software se pudo cargar el perfil objetivo (o sea el perfil de temperatura corregido según los márgenes aplicados presentado en el marco metodológico), y de esa manera mediante el ingreso de vapor a la cámara utilizando entre otros sistemas una válvula proporcional, respetar con una tolerancia de +/- 5 °C el perfil antes dicho.

8.7.2 Perfil de temperatura medido y objetivo

A continuación, se presenta el perfil real obtenido luego del ensayo, donde las curvas azul y roja son las correspondientes al seguimiento de la temperatura de dos termocuplas y la negra al perfil objetivo.

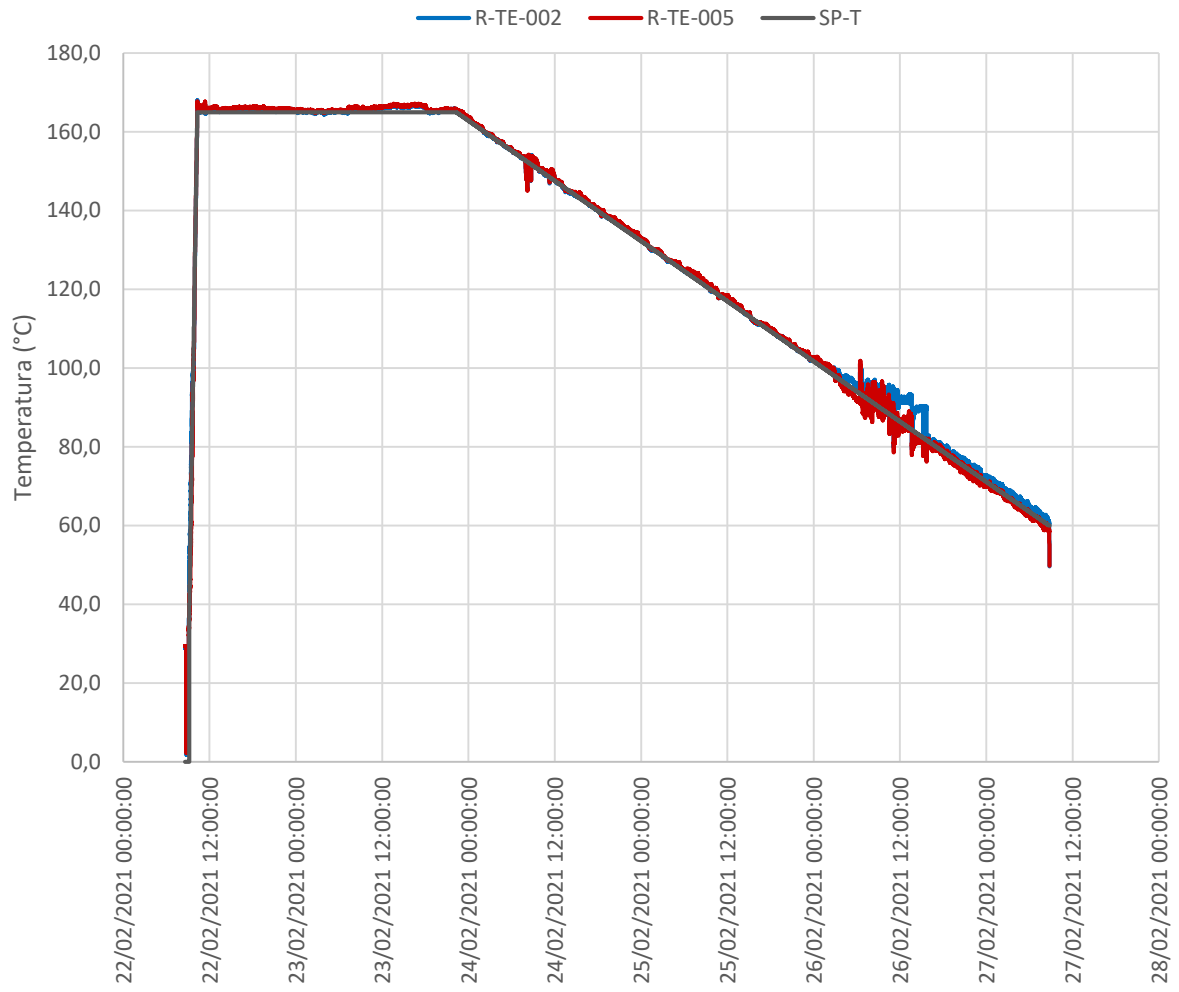


Figura 75: Perfil real obtenido luego del ensayo LOCA.

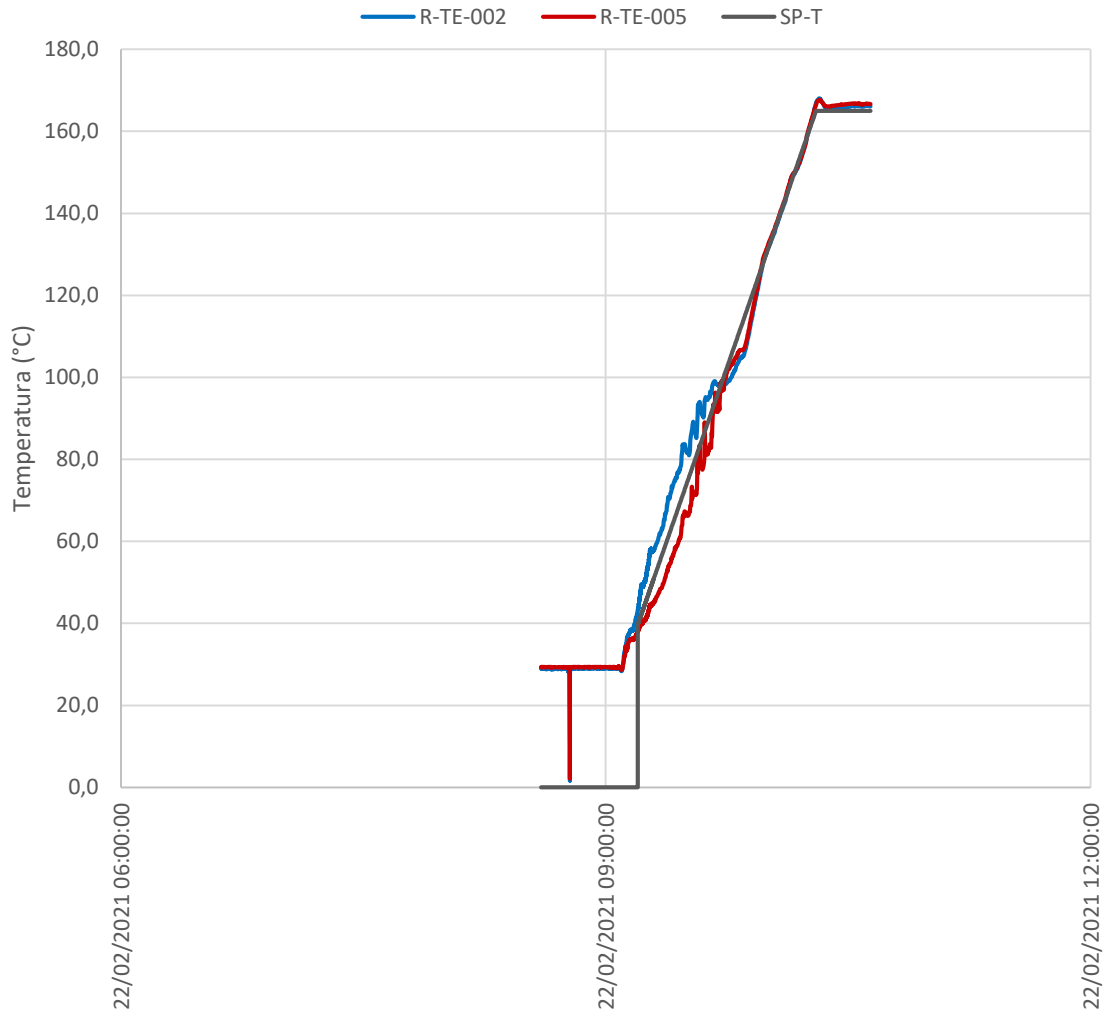


Figura 76: Detalle de la rampa inicial de calentamiento donde la curva roja y azul son dos termocuplas y la curva negra la objetivo.

8.7.3 Inspección visual de las muestras luego del ensayo

Luego del ensayo se realizó la inspección visual de cada una de las ocho placas con la finalidad de encontrar posibles defectos superficiales generados por la exposición prolongada al perfil de temperatura y a la presencia de vapor.

8.7.4 Recubrimiento A

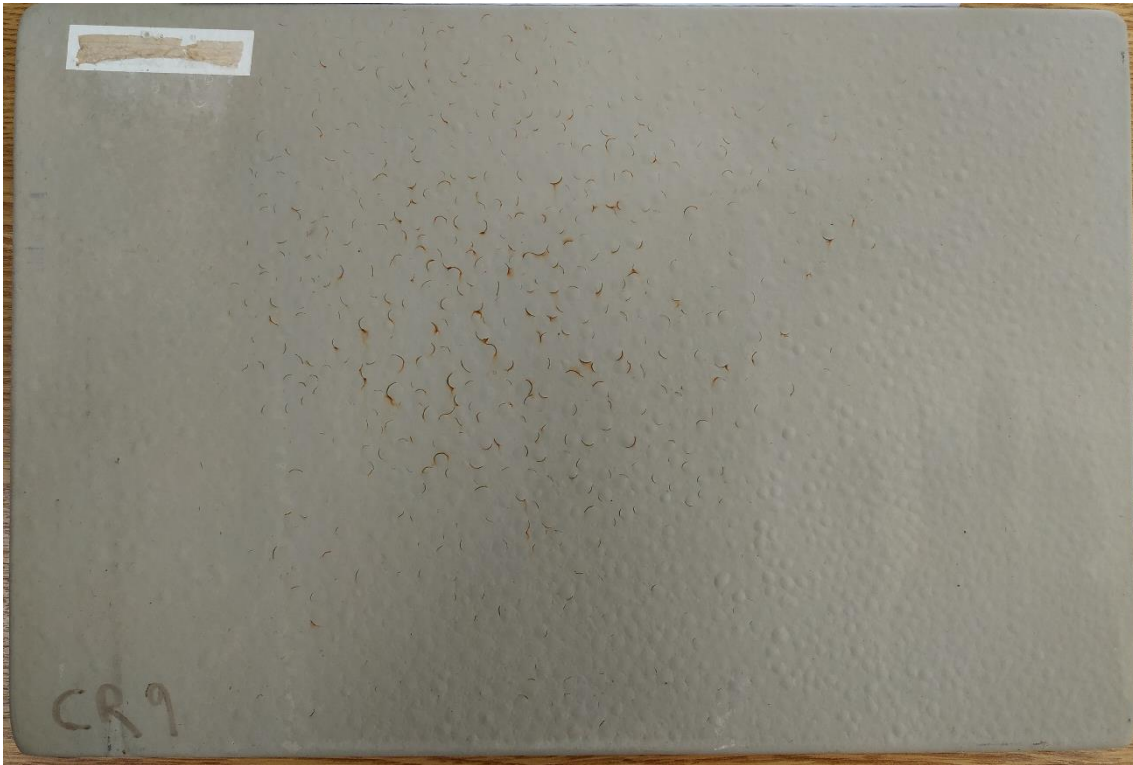


Figura 77: Placa envejecida a 40 años con el Recubrimiento A luego del ensayo LOCA. Código MCR002/006/09.

8.7.4.1 Discusión

Se observa en la figura 77 que el recubrimiento A presenta ampollas distribuidas en su superficie y grietas con la presencia de óxido en la parte central. Estos defectos superficiales luego de un DBA (LOCA) son esperables. Como la norma [31] deja la elaboración del criterio de aceptación/rechazo a quien tenga la licencia de operación de la central, se establecerá que la calificación final del recubrimiento estará dada si luego de simular las horas restantes del perfil de accidente de la figura 24, o sea a partir de 60 °C en una cámara climática, supera la barrera de adhesión de 1,38 MPa expuesta con anterioridad, este punto quedará como trabajo a futuro.

8.7.5 Recubrimiento B

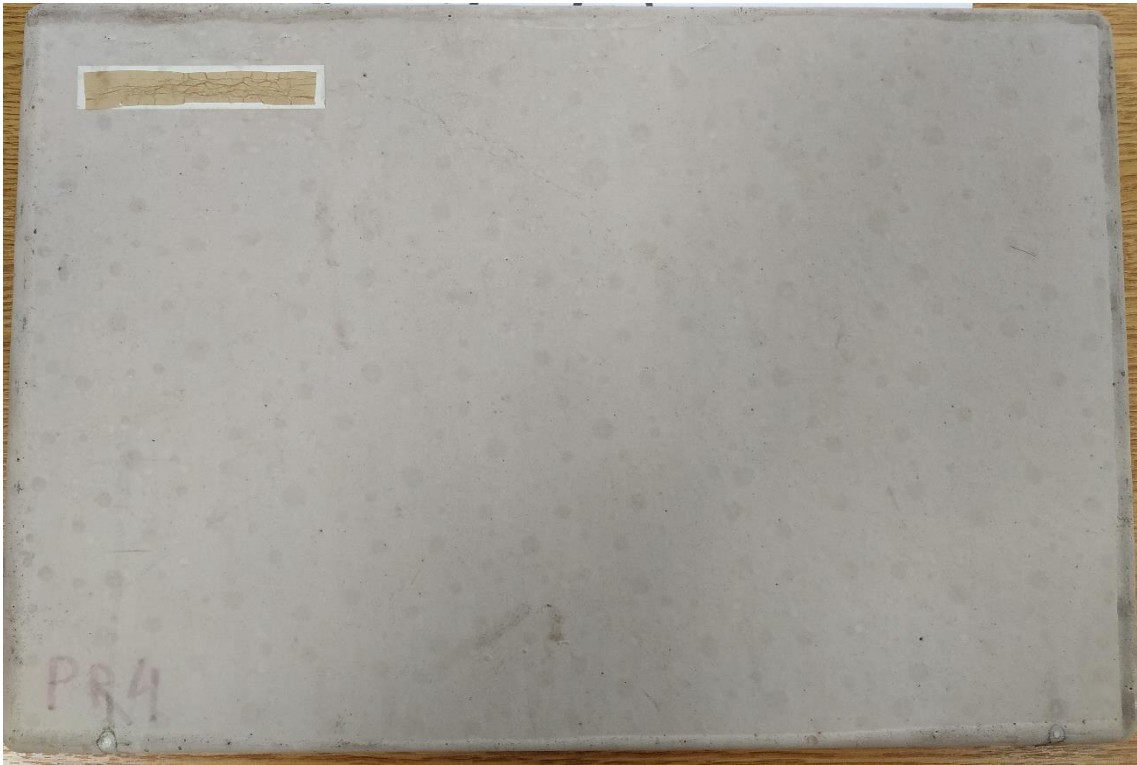


Figura 78: Placa envejecida a 40 años con el Recubrimiento B luego del ensayo LOCA. Código MPR002/004/04.

8.7.5.1 Discusión

Se observa en la figura 78 que el recubrimiento B presenta ampollas distribuidas en su superficie cuya densidad es menor a la presentada por el recubrimiento A. Este defecto superficial es esperable luego de un DBA (LOCA). Al igual que como se explicó con el recubrimiento A, la calificación definitiva quedará sujeta a realizar nuevas mediciones de adhesión luego de efectuar las horas restantes del perfil de accidente de la figura 24. Por los análisis antes efectuados se espera una mayor probabilidad de que supere la barrera de 1,38 MPa el recubrimiento B luego del LOCA que el A.

9. CONCLUSIONES

9.1 Respecto al Recubrimiento A

- Su estructura química no presentó modificaciones significativas en los análisis de los espectros obtenidos por FTIR. Sin embargo, al analizar la evolución de las OOT, el mismo tuvo variación del orden de 20 °C lo cual es evidencia de que sufrió degradación producto de la radiación gamma y la temperatura, lo que a su vez generó un reordenamiento molecular haciendo que las OOT sean menores. Esto se traduce en una estabilidad térmica inferior a la que presentó el recubrimiento B.
- La adhesión al sustrato fue superior a la barrera mínima estipulada de 1,38 MPa en todos los casos, sin embargo, presentó mayor desprendimiento de capas de pintura en la placa de referencia y además los valores promedio de la adhesión tanto en las placas de referencia como en las envejecidas a 40 años fueron menores que los del recubrimiento B.
- Luego del ensayo LOCA presentó ampollas en toda su superficie y también grietas en determinados sectores, no así desprendimientos.
- De todas formas, para los envejecimientos térmicos y la dosis de accidente a la cual fue expuesto, el recubrimiento es apto.

9.2 Respecto al Recubrimiento B

- Su estructura química presentó menos alteraciones que el recubrimiento en los análisis de los espectros. Por otro lado, analizando la evolución de las OOT, tuvo variaciones del orden de 3 °C lo cual se traduce en una buena estabilidad térmica luego de la exposición a las variables ambientales.
- La adhesión al sustrato superó el límite inferior estipulado en todos los casos y además presentó un incremento porcentual del 60,6% en la placa de referencia y del 41,61% en las placas envejecidas a 40 años respecto al recubrimiento A
- Luego del ensayo LOCA presentó ampollas distribuidas en su superficie, aunque no así grietas ni desprendimientos.
- El recubrimiento se comportó de forma robusta ya que soportó perfectamente la dosis de accidente y los envejecimientos térmicos sin presentar defectos superficiales hasta el LOCA.
- En el balance general de todas las propiedades el recubrimiento B presentó un mejor comportamiento a las condiciones a las cuales fueron expuestos y por ende es el recomendado para su posterior aplicación.

10. COMENTARIOS FINALES

Cabe destacar que la presente tesis fue realizada casi en su totalidad en un contexto de pandemia mundial lo cual ha requerido de un esfuerzo adicional para poder efectuar las actividades experimentales llevadas adelante. Es por esto que quiero remarcar la enorme labor de todas las partes involucradas en este trabajo tan interdisciplinario, ya que sin el compromiso de todas ellas hubiese sido difícil terminarlo.

11. Referencias

- [1] IAEA Safety Standards, Safety of Nuclear Power Plants: Design for protecting people and the environment No. SSR-2/1 Specific Safety Requirements..
- [2] J. Barón, El proyecto CAREM25 desde el punto de vista del riesgo..
- [3] R. Carlevaris, D. Palmerio, A. Patrignani, L. Ramilo y C. Vindrola, Reactor CAREM25, Sistema de purificación y refrigeración de la pileta de supresión.
- [4] D. Delmastro, G. S. Mazzi, A. Santecchia y V. Ishida, Características generales del reactor CAREM25..
- [5] IAEA Safety Standards for protecting people and the environment Specific Safety Requirements No. SSR-2/2 (Rev. 1) Safety of Nuclear Power Plants: Commissioning and Operation.
- [6] IAEA SAFETY STANDARDS for protecting people and the environment Equipment Qualification for Nuclear Installations DS514 DRAFT SAFETY GUIDE New Safety Guide Draft H Step 8 ..
- [7] IAEA Safety Reports Series No.3 Equipment Qualification in Operational Nuclear Power Plants: Upgrading, Preserving and Reviewing..
- [8] B. Marcilla, Tecnología de polímeros Universidad de Alicante.
- [9] B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Londres: Chapman & Hall, 1993.
- [10] IEEE-383-2015, Standard for Qualifying Electric Cables and Splices for Nuclear Facilities.
- [11] F. Billmeyer, Textbook of Polymer Science.
- [12] B. Strong, Plastics materials and processing.
- [13] Polymer Handbook, 1999.
- [14] W. Sperling, Introduction To Physical Polymer Science, 2006.
- [15] Rosen, Fundamental principles of polymeric materials.
- [16] J.-P. Pascault y R. Williams, Epoxy Polymers New Materials and Innovations.
- [17] H. Lee y K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, Nueva York: McGraw-Hill, 1967.
- [18] C. May, Epoxy Resins. Chemistry and Technology, Nueva York: Marcel Decker, 1988.

- [19] IAEA-TECDOC-1188 Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: In-containment instrumentation and control cables Volume I.
- [20] IAEA-TECDOC-1188 Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: In-containment instrumentation and control cables Volume II.
- [21] C. Mathew, J. Wiggins y N. Billingham, Polymer Degradation and Performance.
- [22] ASTM-D-4082-02, Standard Test Method for Effects of Gamma Radiation on Coatings for Use in LightWater Nuclear Power Plants.
- [23] J.-R. Lee, S.-J. Park, M.-K. Seo, Y.-K. Baik y S.-K. Lee, A study on physicochemical properties of epoxy coating system for nuclear power plants.
- [24] Z. Xu, Y. Huang, C. Zhang, L. Liu, Y. Zhang y L. Wang, Effect of c-ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites.
- [25] F. Djouani, Y. Zahra, B. Fayolle, M. Kuntz y J. Verdu, Degradation of epoxy coatings under gamma irradiation.
- [26] K. Chen, X. Zhao, F. Zhang, X. Wu y W. Huang, Influence of gamma irradiation on the molecular dynamics and mechanical properties of epoxy resin.
- [27] X. Zhang, Y. Wu, H. Wen, G. Hu y Z. Yang, The influence of oxygen on thermal decomposition characteristics of epoxy resins cured by anhydride.
- [28] Y.-m. Pei, K. Wang, M.-s. Zhan, W. Xu y X.-j. Ding, Thermal-oxidative aging of DGEBA/EPN/LMPA epoxy system: Chemical structure and thermal-mechanical properties.
- [29] Y. Yang, G. Xian, H. Li y L. Sui, Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin.
- [30] X. Buch y M. Shanahan, Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive.
- [31] ASTM-D-3911-03, Standard Test Method for Evaluating Coatings Used in Light-Water Nuclear Power Plants at Simulated Design Basis Accident (DBA) Conditions.
- [32] ASTM-D-5144-08, Standard Guide for Use of Protective Coating Standards in Nuclear Power Plants.
- [33] IN-CAREM25XT-87-B7700, Condiciones Ambientales dentro de la Contención del Reactor CAREM25.
- [34] MEM-CAREM25S-48-B0400, Curva envolvente de temperaturas en Piletas de Contención ante eventos, durante el período de gracia, para calificación de pinturas del liner de la Contención..

- [35] N-CAREM25D-35-B1050, Estimación de la dosis integrada dentro de contención durante un evento de pérdida de refrigerante.
- [36] ASTM-E-698-16, Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method..
- [37] ASTM-D-4541-02, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers..
- [38] ASTM-D-714-02, Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints..
- [39] Ficha técnica de producto del recubrimiento A.
- [40] ASTM-D-5374-93, Standard Test Methods for Forced-Convection Laboratory Ovens for Evaluation of Electrical Insulation.
- [41] ASTM-D-5423-93, Standard Specification for Forced-Convection Laboratory Ovens for Evaluation of Electrical Insulation.
- [42] IEC-IEEE-60780-323, Standard Proposes Safety Requirements for Qualifying Equipment for Nuclear Power Facilities Around the World.
- [43] INTI-Procesos-Superficiales, PE-05 Anexo 2. Cálculo de incertidumbre en la medición de adherencia..
- [44] Binder, <https://www.binder-world.com/es>.
- [45] Ficha técnica del recubrimiento B.
- [46] S.-J. Park, M.-K. Seo y J.-R. Lee, Effects of irradiation and design basis accident conditions on thermal properties of epoxy coating system for nuclear power plant.
- [47] Norma ISO 9000 vigente Sistemas de gestión de la calidad – Fundamentos y vocabulario.

12. Anexo A: Verificación de la homogeneidad de los hornos de convección forzada.

El objetivo es cerciorarse que la temperatura que se fija en el horno para envejecer las muestras sea homogénea en todo su volumen de control, es por esto que se siguió la metodología propuesta en las normas ASTM-D-5423-93 [40] y ASTM-D-5374-93 [40].



Figura 79: Disposición espacial de las 9 termo resistencias.


Luego de empleada la metodología mencionada, se someten las variables calculadas al criterio de aceptación/rechazo, lo cual puede visibilizarse en la siguiente tabla:

Rango de temperatura de trabajo [°C]	Variación de temperatura máxima [°C]	Variación en temperatura de trabajo máxima [±°C]
>80	4	2
>80 a ≤180	5	2,5
>180 a ≤ 300	6	3
>300 a ≤ 400	8	4
>400 a ≤ 500	10	5

Tabla 26: máxima variación de temperatura permitida por rango [41], [40].

Por una cuestión de simplificación, dado que cada termorresistencia recopila un dato de temperatura cada 30 segundos y las verificaciones tuvieron una duración de 5 días se presentarán las tablas con los cálculos finales realizados para cada una de ellas ya que colocarlos todos sería sumamente extenso, en las mismas pueden verse las temperaturas máximas y mínimas de cada posición como así también las variables calculadas que servirán para validar o no la homogeneidad de temperatura en cada horno. Por otro lado, cabe destacar que la verificación se realizó a la temperatura de 95 °C que será la utilizada para los envejecimientos térmicos.


Como puede observarse en las tablas subsiguientes, ambos hornos cumplieron con el criterio de aceptación/rechazo con lo cual se pudo proceder a realizar los envejecimientos térmicos correspondientes.

	Gerencia de coordinación de proyectos CNEA NA-SA								Fecha:
	VERIFICACIÓN DE TEMPERATURA DE HORNO 1								Página: 1 de 1
	Bandeja Superior				Bandeja Inferior				
	Posición de las termoresistencias								
	Trasera izquierda	Trasera derecha	Delantera izquierda	Delantera derecha	Trasera izquierda	Trasera derecha	Delantera izquierda	Delantera derecha	Central
T(°C)	T-TE-006	T-TE-007	T-TE-032	T-TE-009	T-TE-010	T-TE-011	T-TE-012	T-TE-033	T-TE-014
Mínimo	95,07	94,76	92,29	94,21	95,14	96,21	96,21	96,60	94,95
Máximo	95,17	94,86	92,59	94,41	95,34	96,41	96,51	96,80	95,25
Fluctuación	0,10	0,10	0,30	0,20	0,20	0,20	0,30	0,20	0,30
Media	95,12	94,81	92,44	94,31	95,24	96,31	96,36	96,70	95,10

Variación de Temperatura [°C]
4,51

Media de medias de la Temperatura de trabajo [°C]
95,15

Tabla 27: cálculos realizados con los valores corregidos obtenidos durante los 5 días de verificación en el horno 1.

	Gerencia de coordinación de proyectos CNEA NA-SA								Fecha:
	VERIFICACIÓN DE TEMPERATURA DE HORNO 2								Página: 1 de 1
	Bandeja Superior				Bandeja Inferior				
	Posición de las termoresistencias								
	Trasera izquierda	Trasera derecha	Delantera izquierda	Delantera derecha	Trasera izquierda	Trasera derecha	Delantera izquierda	Delantera derecha	Central
T(°C)	T-TE-006	T-TE-007	T-TE-032	T-TE-009	T-TE-010	T-TE-011	T-TE-012	T-TE-033	T-TE-014
Mínimo	95,47	95,17	96,71	94,31	96,64	96,31	97,51	96,20	95,15
Máximo	95,47	95,17	96,71	94,31	96,64	96,31	97,51	96,20	95,15
Fluctuación	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Media	95,47	95,17	96,71	94,31	96,64	96,31	97,51	96,20	95,15

Variación Temperatura [°C]
3,20

Media de medias de la Temperatura de trabajo [°C]
95,94

Tabla 28: cálculos realizados con los valores corregidos obtenidos durante los 5 días de verificación en el horno 4.

13. Anexo B Descripción detallada del LESAV

A continuación, se describen de forma detallada las instalaciones correspondientes al LESAV.

13.1 Descripción de la instalación

El laboratorio se constituye por una cámara de ensayos, donde se sitúa el espécimen a ensayar, y por diversos sistemas anexos que se utilizan para generar las condiciones de accidente dentro de la misma, estos son:

- Sistema de provisión de vapor
- Sistema de provisión de aire comprimido
- Sistema de provisión de agua
- Sistemas de venteo y drenajes
- Sistema de adquisición de datos

Mediante combinaciones en la operación de estos sistemas se logra controlar los parámetros de presión, temperatura, humedad y nivel de agua dentro de la cámara de ensayos, con la finalidad de seguir los perfiles de temperatura y presión correspondientes. A continuación, puede verse un plano de la cámara de ensayo:

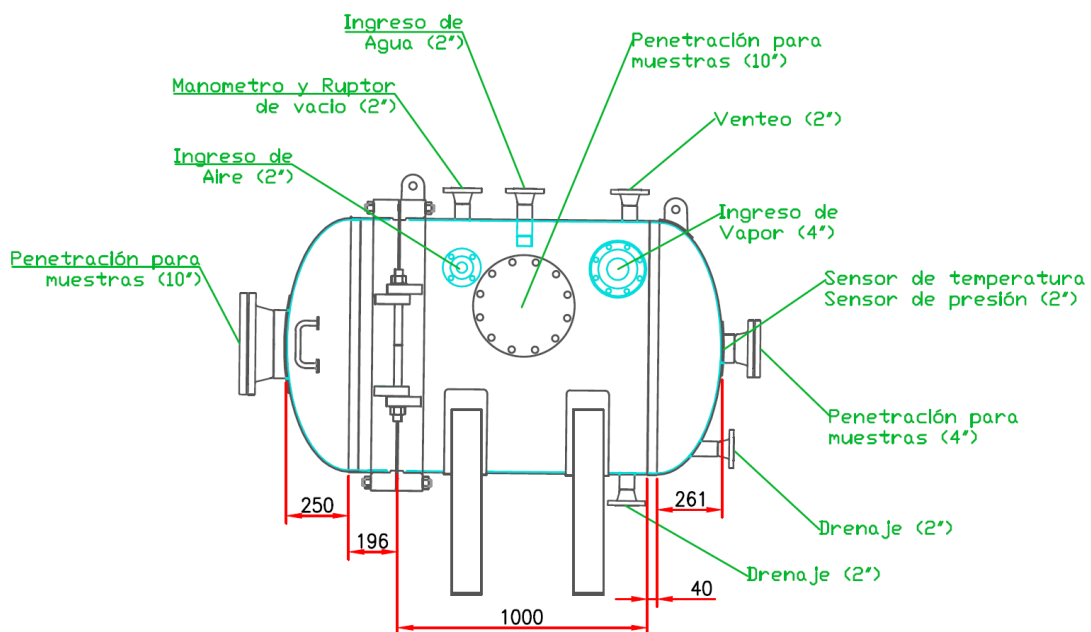


Figura 80: Esquema de la cámara utilizada para el ensayo LOCA.

13.1.1 Sistema de provisión de vapor

Su objetivo es el de suministrar vapor a la cámara de ensayos tanto para alcanzar la temperatura de pico inicial especificada, como para mantener las temperaturas de meseta según corresponda en los perfiles de accidente. Se compone de un tanque de condensado, una bomba, la caldera y un cuadro de válvulas. El tanque de condensado cargado externamente provee de agua a la caldera a través de la bomba de carga. La caldera calienta el agua generando el vapor que previamente al ingreso a la cámara de ensayos, se hace pasar por un separador de gotas. El ingreso de vapor a la cámara de ensayos se regula mediante un cuadro de válvulas aguas abajo del separador de gotas, donde la principal se llama válvula proporcional, la cual tiene una importancia troncal en este ensayo ya que permite ajustar el caudal de ingreso de vapor de forma muy precisa, lo que a su vez permite generar rampas ascendentes, descendentes y mantener estable las mesetas para poder cumplir con el perfil de accidente previsto en el CAREM25.

13.1.2 Sistema de provisión de agua destilada

El sistema de provisión de vapor consta inicialmente de un sistema de provisión de agua destilada que alimenta al tanque de condensado. Está compuesto básicamente de un tanque de almacenamiento de agua destilada y una cañería de plástico sellada por termofusión, de manera tal que el agua líquida fluye por gravedad hasta el tanque de condensado del sistema de provisión de vapor. El tanque de almacenamiento de agua consta de un sensor de nivel que indica mediante el encendido de una luz de alarma en el tablero de comando, cuando la cantidad de agua en el tanque no es suficiente para iniciar y completar un ensayo. La carga de agua destilada al tanque de almacenamiento se realiza utilizando un tanque de traslado de agua y una bomba centrífuga que se encuentran en la sala de máquinas del laboratorio.

13.1.3 Sistema de venteo

El sistema de venteo consta de tres cañerías en paralelo. Cada línea presenta una válvula que gobierna el venteo de vapor, con diferentes objetivos:

Válvula de seguridad

Esta válvula tiene por objeto la protección del recipiente a presión. Se encuentra configurada para dispararse a una presión de 10 bar.

Válvula esférica manual

Esta válvula tiene por objeto la descarga completa de presión del recipiente de manera rápida.

Válvula esférica actuada neumáticamente

Esta válvula tiene por objeto el control de la temperatura en el interior de la cámara mediante el venteo de vapor. Se acciona a distancia desde el tablero de mando. La válvula es del tipo esférica y el actuador es neumático.

13.1.4 Sistema de drenajes

La cámara presenta dos conexiones para drenaje, la primera se encuentra en altura y la restante sobre la línea de fondo. La línea que se encuentra en altura se utiliza para garantizar la presencia de líquido en el interior de la cámara y de esa manera se asegura humedad en la misma. La línea de fondo se utiliza para vaciar completamente la cámara de líquido.

13.1.5 Sistema de control y adquisición de datos

Se deben considerar dos tipos de variables a controlar y/o registrar: las variables de procesos y las variables de ensayo. Las primeras son todas aquellas relacionadas con los sistemas mencionados anteriormente y las segundas son principalmente la temperatura y la presión, estas pueden visualizarse y registrarse desde el tablero de mando a través de un software.

13.1.6 Tablero de mando

El tablero de mando de la instalación se encuentra dividido en 4 zonas, a saber:

- Alarmas: Compuesto por 5 luces de alarma: Luz de alarma de nivel de agua del tanque de almacenamiento de agua, alarma de nivel de agua del tanque de condensado, alarma de nivel de agua de la caldera, alarma por sobrecarga térmica de la bomba, alarma de presión de la caldera.
- Control de caldera: Compuesto por una selectora de encendido de la caldera, un pulsador de puesta en marcha, la selectora de accionamiento de la bomba y un pulsador de parada de emergencia.
- Control de cuadro de válvulas de inyección de vapor: Compuesto por cuatro selectoras que accionan las válvulas de venteo de línea, válvula de inyección inicial de vapor, válvula esférica de línea de mantenimiento y válvula proporcional de control de vapor.

Control de otros servicios a la cámara: Inyección de aire comprimido a la cámara, sistema de enfriamiento de la cámara, sistema de inyección de agua a la cámara y sistema de venteo.

14. Anexo C: Metodología de cálculo de las energías de activación de los dos recubrimientos.

Para realizar el cálculo de la energía de activación, se tomó como referencia la norma ASTM E 698 [36], la cual de forma resumida propone los siguientes pasos para la obtención de dicha variable:

1. Colocar una muestra en el crisol y posicionar el mismo dentro del calorímetro.
2. Incrementar la temperatura de la muestra en el equipo a una tasa lineal y registrar cualquier pico exotérmico.
3. Repetir las etapas 1 y 2 a diferentes tasas de calentamiento en un rango de 1 a 10 °C/min. En este caso se efectuaron con rampas de 2, 4, 6, 8 y 10 °C/min.
4. Determinar las temperaturas a las cuales ocurren los máximos picos de reacción como una función de las respectivas tasas de calentamiento.
5. Corregir las temperaturas de máximo pico de reacción para obtener T_c (temperaturas corregidas), el motivo de dicha corrección es debido a los cambios en la tasa de calentamiento y por retardos del mismo.
6. Graficar la rampa de calentamiento(C/min) en escala logarítmica en función de $1/T_c$, donde T_c es el valor de temperatura del pico máximo corregido. Construir la recta de ajuste por cuadrados mínimos de la curva graficada. La pendiente de esta recta ($d \log_{10}/d (1/ T_c)$) será la primera aproximación de la energía de activación.
7. Calcular un primer valor para dicha energía utilizando la siguiente fórmula:

$$E \cong -2.19R[d \log_{10}\beta/d (1/T_c)]$$

8. Realizar sucesivas iteraciones para obtener valores más aproximados de la siguiente manera:

8.1. Calcular E/RT_c

8.2. Calcular un nuevo valor a través de:

$$E = (-2.303R/D)[d \log_{10}\beta/d (1/T)]$$

8.3. Refinar el valor hasta que el mismo se estabilice o aumente, en ese punto detener la iteración y obtener el valor final de la energía de activación.

Mediante el empleo de esta metodología de cálculo y utilizando los datos de las corridas DSC correspondientes a la caracterización inicial, se pudo obtener la energía de activación de cada recubrimiento. A continuación, se presenta el desarrollo efectuado.

Condiciones del ensayo DSC para el Recubrimiento A										
Código de corrida					POL-008					
Material:					Recubrimiento A					
Equipo					DSC Mettler Toledo (INTI Plásticos)					
Atmósfera					O2 [50,0 ml/min]					
Ro [K/mW]					0,12					
Exactitud					+/- 0,2 °C					
Corrida DSC 1										
Rampa Nº	Velocidad de calentamiento [K/min]	T Media del pico [°C]	Incertidumbre	Masa de la muestra [mg]	T del pico [K]	Altura de pico [mW]	TLc [K]	Temperatura corregida Tc [K]	log β	1/Tc
1	2	220,21	±13	4,2	493,36	0,81	0,0972	493,2628	0,30103	0,00202732
2	4	230,44	±13	4,9	503,59	1,28	0,1536	503,4364	0,60205999	0,00198635
3	6	238,94	±14	3,9	512,09	1,88	0,2256	511,8644	0,77815125	0,00195364
4	8	244,39	±14	4,3	517,54	2,44	0,2928	517,2472	0,90308999	0,00193331
5	10	248,26	±14	4,2	521,41	2,73	0,3276	521,0824	1	0,00191908
Corrida DSC 2										
1	2	219,32	±13	3,9	492,47	0,74	0,0888	492,3812	0,30103	0,00203095
2	4	230,32	±13	4,9	503,47	1,11	0,1332	503,3368	0,60205999	0,00198674
3	6	238,26	±14	4,7	511,41	1,49	0,1788	511,2312	0,77815125	0,00195606
4	8	247,18	±14	4,2	520,33	2,78	0,3336	519,9964	0,90308999	0,00192309
5	10	248,12	±14	4,4	521,27	2,79	0,3348	520,9352	1	0,00191962

Tabla 29: Resultados obtenidos de las corridas de la figura 46.

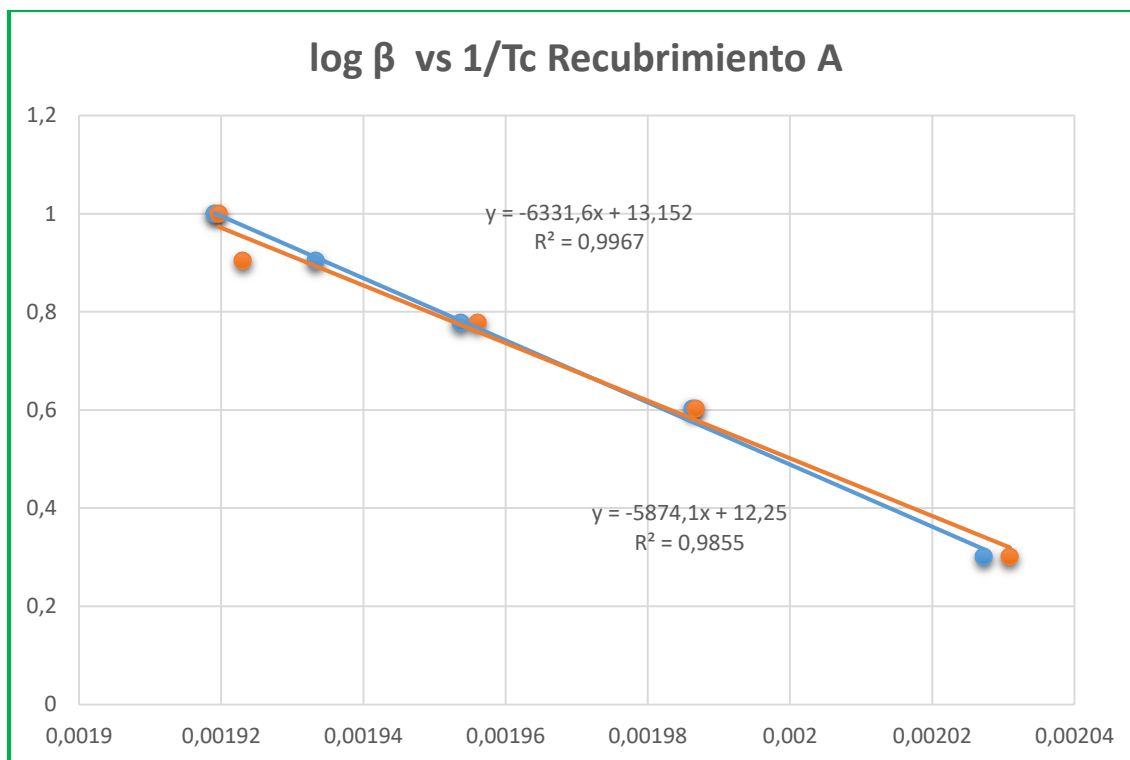


Figura 81: Gráfico de la rampa de calentamiento en escala logarítmica y la inversa de la temperatura corregida para el recubrimiento A.

Corrida DSC 1			Corrida DSC 2		
Cálculo de Energía de Activación (Ea) corrida 1			Cálculo de Energía de Activación (Ea) corrida 2		
	[d(logβ)/d(1/T)]	-6331,60		[d(logβ)/d(1/T)]	-5874,14
1º iteración	Ea1	115283,58	1º iteración	Ea1	106954,41
	Ea1/RT	27,22		Ea/RT	25,25
	D	1,0736		D	1,077675
2º iteración	Ea2	112919,55	2º iteración	Ea2	104366,40
	Ea2/RT	26,66		Ea/RT	24,63
	D	1,0751		D	1,081221
3º iteración	Ea3	112759,69	3º iteración	Ea3	104024,1221
	Ea3/RT	26,63		Ea/RT	24,55
	D	1,075248		D	1,081485
4º iteración	Ea4	112747,95	4º iteración	Ea4	103998,73
	Ea4/RT	26,62		Ea/RT	24,55
Diferencia final iteración		0,003	Diferencia final iteración		0,006
Media Ea4			108373,338		J/mol

Tabla 30: Resultados obtenidos luego de las sucesivas iteraciones para el recubrimiento A.

Condiciones del ensayo DSC para el Recubrimiento B										
Código de corrida					AMK-400/1					
Material:					Recubrimiento B					
Equipo					DSC Mettler Toledo (INTI Plásticos)					
Atmósfera					O2 [50,0 ml/min]					
Ro [K/mW]					0,1					
Exactitud					+/- 0,2 °C					
Corrida DSC 1										
Rampa Nº	Velocidad de calentamiento [K/min]	T Media del pico [°C]	Incertidumbre	Masa de la muestra [mg]	T del pico [K]	Altura de pico [mW]	T _{Lc} [K]	Temperatura corregida T _c [K]	log β	1/T _c
1	2	220,98	±13	4,7	494,13	0,29	0,029	494,101	0,30103	0,00202388
2	4	232,71	±13	4,8	505,86	0,84	0,084	505,776	0,60205999	0,00197716
3	6	238,58	±14	5	511,73	0,71	0,071	511,659	0,77815125	0,00195443
4	8	242,87	±14	4,2	516,02	1,11	0,111	515,909	0,90308999	0,00193833
5	10	247,83	±14	4,4	520,98	2,12	0,212	520,768	1	0,00192024
Corrida DSC 2										
1	2	219,27	±13	4,9	492,42	0,32	0,032	492,388	0,30103	0,00203092
2	4	230,6	±13	4	503,75	1	0,1	503,65	0,60205999	0,00198551
3	6	239,51	±14	4,8	512,66	1,11	0,111	512,549	0,77815125	0,00195103
4	8	243,28	±14	5	516,43	1,51	0,151	516,279	0,90308999	0,00193694
5	10	250,2	±14	4,5	523,35	1,5	0,15	523,2	1	0,00191131

Tabla 31: Resultados obtenidos de las corridas de la figura 47.

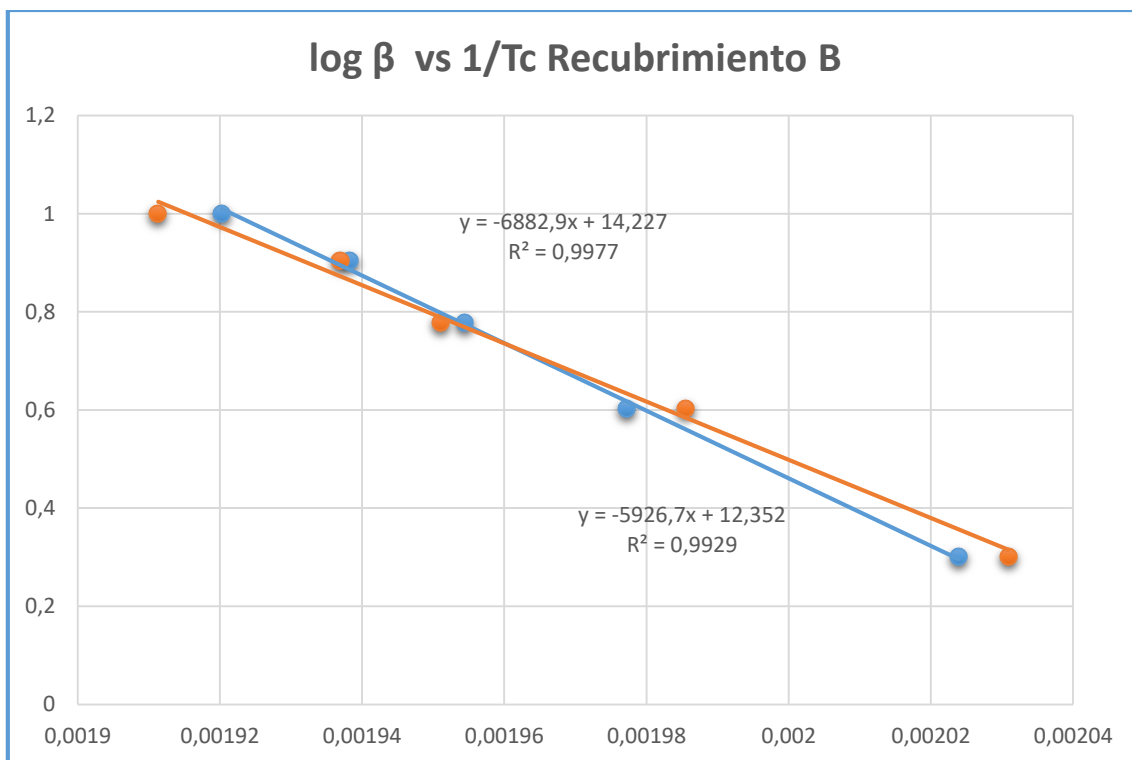


Figura 82: Gráfico de la rampa de calentamiento en escala logarítmica y la inversa de la temperatura corregida para el recubrimiento B.

Corrida DSC 1			Corrida DSC 2		
Cálculo de Energía de Activación (Ea) corrida 1			Cálculo de Energía de Activación (Ea) corrida 2		
	[d(logβ)/d(1/T)]	-6882,86		[d(logβ)/d(1/T)]	-5926,68
1º iteración	Ea1	125320,70	1º iteración	Ea1	107910,94
	Ea1/RT	29,58		Ea/RT	25,47
	D	1,0677		D	1,078543
2º iteración	Ea2	123434,69	2º iteración	Ea2	105215,04
	Ea2/RT	29,13		Ea/RT	24,83
	D	1,0687		D	1,080561
3º iteración	Ea3	123315,15	3º iteración	Ea3	105018,5434
	Ea3/RT	29,10		Ea/RT	24,79
	D	1,06877		D	1,080693
4º iteración	Ea4	123307,19	4º iteración	Ea4	105005,72
	Ea4/RT	29,10		Ea/RT	24,78
Diferencia final iteración		0,002	Diferencia final iteración		0,003
Media Ea4			114156,45		J/mol

Tabla 32: Resultados obtenidos luego de las sucesivas iteraciones para el recubrimiento B.

14.1 Cálculo de incertidumbres de las energías de activación [37]

Dado que se desea calcular la incertidumbre de la energía de activación la cual es función de la temperatura, es necesario utilizar la expresión de la figura 83.

$$\Delta R = \left| \frac{\partial R}{\partial X} \right| \Delta X + \left| \frac{\partial R}{\partial Y} \right| \Delta Y + \left| \frac{\partial R}{\partial Z} \right| \Delta Z$$

Figura 83: Fórmula general para el cálculo de incertidumbre de una magnitud que es función de otras.

Para este caso particular la expresión queda reducida a la que se visualiza en la figura 84.

$$\Delta E_a = \left| \frac{\partial E_a}{\partial T} \right| \Delta T$$

Figura 84: Expresión para este caso.

Tomando la fórmula propuesta por la norma [36] de la energía de activación, utilizando las rectas correspondientes de las figuras 81 y 82, combinando y derivando, se puede obtener una expresión final para la incertidumbre de la variable. Lo mismo puede verse a continuación, donde beta es la rampa de calentamiento y Tc la temperatura corregida.

$$E = (-2.303R/D)[d \log_{10} \beta / d (1/T)]$$

$$E = (-2.303R/D)[m]$$

$$m = (\log \beta - b) T_c$$

$$E = \left(-\frac{2.303R}{D} \right) [(\log \beta - b) T_c]$$

$$\Delta E_a = \left(-\frac{2.303R}{D} \right) [(\log \beta - b)] \Delta T$$

Figura 85: Obtención de la expresión final para el cálculo de incertidumbre de la energía de activación.

Entonces utilizando la última expresión obtenida se obtuvieron las siguientes tablas para cada recubrimiento:

14.1.1 Incertidumbre de la energía de activación para el Recubrimiento A

Recubrimiento A Corrida 1					
beta	2	4	6	8	10
Log beta	0,30103	0,60206	0,7781513	0,90309	1
R	8,314	8,314	8,314	8,314	8,314
D	1,075248	1,075248	1,075248	1,075248	1,075248
b	13,152	13,152	13,152	13,152	13,152
delta T	14	14	14	14	14
delta Ea	3275,8053	3199,0706	3154,1836	3122,3358	3097,6328
112747,95	2,905%	2,837%	2,798%	2,769%	2,747%
Media	3169,81 J/mol				
	2,811%				
Recubrimiento A Corrida 2					
beta	2	4	6	8	10
Log beta	0,30103	0,60206	0,7781513	0,90309	1
R	8,314	8,314	8,314	8,314	8,314
D	1,081485	1,081485	1,081485	1,081485	1,081485
b	12,25	12,25	12,25	12,25	12,25
delta T	14	14	14	14	14
delta Ea	3045,879	2969,1442	2924,2573	2892,4095	2867,7065
103998,73	2,929%	2,855%	2,812%	2,781%	2,757%
Media	2939,88				
	2,827%				
Media de medias	3054,84 J/mol				
Media de medias	2,819%				

Tabla 33: Cálculos de incertidumbres para cada rampa de calentamiento (beta) del recubrimiento A.

Finalmente, la incertidumbre obtenida para el recubrimiento A es de +/- 3054,84 J/mol la cual fue utilizada en la tabla 11.

14.1.2 Incertidumbre de la energía de activación para el Recubrimiento B

Recubrimiento B Corrida 1					
beta	2	4	6	8	10
Log beta	0,30103	0,60206	0,7781513	0,90309	1
R	8,314	8,314	8,314	8,314	8,314
D	1,067666	1,067666	1,067666	1,067666	1,067666
b	14,227	14,227	14,227	14,227	14,227
delta T	14	14	14	14	14
delta Ea	3549,8306	3473,0959	3428,2089	3396,3611	3371,6581
123307,19	2,879%	2,817%	2,780%	2,754%	2,734%
Media	3443,83 J/mol				
	2,793%				
Recubrimiento B Corrida 2					
beta	2	4	6	8	10
Log beta	0,30103	0,60206	0,7781513	0,90309	1
R	8,314	8,314	8,314	8,314	8,314
D	1,078543	1,078543	1,078543	1,078543	1,078543
b	12,352	12,352	12,352	12,352	12,352
delta T	14	14	14	14	14
delta Ea	3071,8795	2995,1448	2950,2578	2918,4101	2893,707
105005,72	2,925%	2,852%	2,810%	2,779%	2,756%
Media	2965,88 J/mol				
	2,824%				
Media de medias	3204,86 J/mol				
Media de medias	2,809%				

Tabla 34: Cálculos de incertidumbres para cada rampa de calentamiento (beta) del recubrimiento B.

Finalmente, la incertidumbre obtenida para el recubrimiento B es de +/- 3204,86 J/mol la cual fue utilizada en la tabla 11.