

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

**Fabricación y caracterización de patrones de espesores de
óxidos en canales refrigerantes de Zry-4 de la Central Nuclear
Atucha 1 (*)**

por Ing. Liz Cruz Villegas

Director

Dr. Javier Fava

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

República Argentina

2023

Resumen

Motivado por el monitoreo de la salud estructural de los componentes internos de las centrales nucleares y por la importancia del conocimiento de su estado en servicio, el presente trabajo plantea la utilización de ensayos no destructivos (END) para la caracterización de la degradación de los tubos centrales de Zircaloy-4 (Zry-4) de los canales refrigerantes de la Central Nuclear de Atucha I. En este marco, se propone aplicar el método de END por corrientes inducidas (CI).

En las condiciones de operación del reactor, la corrosión en las aleaciones de base Zr es un fenómeno importante a tener en cuenta, no solo por la capa de óxido formada sino también por el proceso de hidruración que ocurre junto con la oxidación. Parte del hidrógeno que es liberado en la reacción de corrosión es absorbido por el metal; y precipita como hidruro de circonio. La capa de óxido que se forma sobre el componente de base Zr modifica las propiedades de transmisión de calor y adelgaza la matriz dúctil metálica. Por otro lado, las partículas de hidruros precipitadas en la matriz de circonio afectan las propiedades mecánicas y fragilizan el material. Por lo tanto, estimar el avance de la corrosión en los materiales de los componentes del reactor es una herramienta importante. Para contribuir a los programas de vigilancia en servicio actuales, en este trabajo se fabricaron y caracterizaron patrones de espesores de óxido y concentraciones de hidrógeno en muestras de un tubo central del canal refrigerante de la central Atucha I, sin irradiar. El objetivo fue preparar una serie de patrones con rangos de espesores de óxido y contenidos de hidrógeno similares a los que se producen en las condiciones de servicio. Esos patrones podrán ser utilizados para inspecciones no destructivas de tubos en servicio y fuera de servicio. La experiencia previa indica que el espesor de óxido es un parámetro mucho más fácil de medir, que algún otro parámetro que dé cuenta del avance de la corrosión, debido a la variación de la conductividad eléctrica del sustrato y recubrimiento. El óxido formado sobre las aleaciones de Zr es un óxido no conductor sobre un sustrato metálico conductor no ferromagnético, esta diferencia de conductividad permite determinar el espesor del recubrimiento de óxido mediante CI. Como cualquier técnica no destructiva, la evaluación del espesor de óxido requiere de patrones de calibración. Los patrones deben ser del mismo material y con la misma geometría del componente a inspeccionar; y, además, se recomienda que los patrones tengan espesores de óxido en el rango de los que deben ser medidos en el componente. En base a lo descripto, para poder aplicar CI es necesario la fabricación de patrones adecuados para la calibración del método. En esta tesis, la fabricación de los patrones mencionados se realizó por corrosión en autoclave en solución 0.3 M de LiOH. Los ensayos en soluciones concentradas de LiOH a altas temperaturas producen corrosión acelerada en las aleaciones de circonio, reduciendo los tiempos necesarios para hacer crecer el óxido. Sobre estos patrones se estudió la microestructura, la distribución de hidruros posterior a los ciclos de autoclaveado, se midieron los espesores de óxido y se cuantificó la cantidad de H y O. Además de CI, las técnicas utilizadas fueron Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), y Espectrometría de Masa.

Palabras clave: Canal Refrigerante – Atucha I - Corrientes Inducidas - Patrones - Espesor de óxido - Hidruros.

Abstract

Motivated by the monitoring of the structural health of the internal components of nuclear power plants and by the importance of knowing their in-service condition, the present work proposes the use of non-destructive testing (NDT) for the characterization of the degradation of the zircaloy-4 (Zry-4) core tubes from cooling channels at Atucha I Nuclear Power Plant. In this framework, it is proposed to apply the eddy current (ET) NDT method.

Under reactor operating conditions, corrosion in Zr-based alloys is an important phenomenon to be considered, not only because of the oxide layer formed but also because of the hydriding process that occurs along with oxidation. Part of the hydrogen that is released in the corrosion reaction is absorbed by metal, and precipitates as zirconium hydride. The oxide layer that forms on the Zr base component changes the heat transfer properties and thins the ductile metal matrix. On the other hand, the hydride particles precipitated in the zirconia matrix affect the mechanical properties and embrittle the material. Therefore, estimating corrosion progress in reactor component materials is an important tool. To contribute to current in-service monitoring programs, in this work, oxide thickness patterns and hydrogen concentrations were fabricated and characterized in samples from a central tube of the coolant channel of the Atucha I plant, without irradiation. The objective was to prepare a series of standards with ranges of oxide thicknesses and hydrogen contents similar to those occurring in service conditions. These standards can be used for non-destructive inspections of in-service and out-of-service pipes. Previous experience indicates that oxide thickness is a much easier parameter to measure than some other parameter that accounts for corrosion progress, due to the variation in the electrical conductivity of the substrate and coating. The oxide formed on Zr alloys is a non-conductive oxide on a non-ferromagnetic conductive metal substrate, this difference in conductivity allows the thickness of the oxide coating to be determined by ET. Like any non-destructive technique, the evaluation of the oxide thickness requires calibration standards. The standards should be of the same material and with the same geometry as the component to be inspected; and, in addition, it is recommended that the standards have oxide thicknesses in the range of those to be measured on the component. Based on the above, in order to apply ET it is necessary to manufacture suitable standards for the calibration of the method. In this thesis, the fabrication of the mentioned standards was performed by autoclave corrosion in 0.3 M LiOH solution. Tests in concentrated LiOH solutions at high temperatures produce accelerated corrosion in zirconium alloys, reducing the time required to grow the oxide. On these patterns the microstructure was studied, the hydride distribution after the autoclaving cycles, the oxide thicknesses were measured, and the amount of H and O was quantified. Besides eddy current testing, the techniques used were Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Mass Spectrometry.

Keywords: Coolant Channel – Atucha I - Eddy Current – Measurement Patterns - Oxide Thickness – Hydrides.

Índice

RESUMEN	2
ABSTRACT.....	3
ÍNDICE	4
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	11
CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN	14
1.1. CENTRAL NUCLEAR ATUCHA I.....	17
1.2. TUBO CENTRAL DE LOS CANALES REFRIGERANTES.....	20
1.2.1. <i>Análisis sobre componentes de Zry-4 irradiados de la central Atucha I.....</i>	20
1.3. ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS.....	36
1.3.1. <i>Ensayos No Destructivos por Corrientes Inducidas.....</i>	36
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	40
2.1. CIRCONIO	40
2.2. CORROSIÓN ACUOSA DE ALEACIONES DE ZR.....	41
2.3. CORROSIÓN ACUOSA EN SOLUCIÓN DE LIOH	45
2.4. ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN ALEACIONES DE ZR	46
2.5. ASIMILACIÓN DE HIDRÓGENO DURANTE EL PROCESO DE CORROSIÓN	47
2.6. SISTEMA ZR-H	52
2.7. SOBRECARGA DE HIDRÓGENO DURANTE LA CORROSIÓN DE ZRY-4	55
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	62
3.1. DISEÑO Y FABRICACIÓN DE PATRONES.....	62
3.2. ENSAYOS DE CORROSIÓN EN LIOH 0.3 M EN AUTOCLAVE	64
3.2.1. <i>Equipamiento: Autoclave.....</i>	64
3.2.2. <i>Preparación de muestras y solución acuosa.....</i>	66
3.3. PUESTA A PUNTO Y PROCEDIMIENTO DE LA TÉCNICA DE AUTOCLAVEADO DE MUESTRAS DE ZRY-4 EN LIOH	67
3.4. PREPARACIÓN DE MUESTRAS AUTOCLAVEADAS	69
3.4.1 <i>Para caracterización mediante MO y MEB.....</i>	69
3.4.2 <i>Para medición del contenido de Hidrógeno y Oxígeno.....</i>	71

3.4.3	<i>Para ensayos de difracción de rayos x (DRX)</i>	72
3.4.4	<i>Para medición de espesores de óxido por diferencia de masa (Δm) y CI</i>	73
3.5.	CARACTERIZACIÓN METALÚRGICA DE LAS MUESTRAS.....	73
3.5.1.	<i>Análisis mediante MO y MEB</i>	73
3.5.2.	<i>Ensayos de DRX</i>	74
3.5.3.	<i>Medición del Hidrógeno y Oxígeno</i>	74
3.6.	CARACTERIZACIÓN NO-DESTRUCTIVA DE LAS MUESTRAS.....	75
3.6.1.	<i>Equipamiento para corrientes inducidas</i>	75
3.6.2.	<i>Medición de los espesores de óxido mediante equipo comercial Fisher</i>	75
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN		77
4.1.	MICROESTRUCTURA: MATERIAL DE PARTIDA Y MATERIAL POST-AUTOCLAVEADO	77
4.2.	ENSAYOS DE CORROSIÓN EN AUTOCLAVE	80
4.3.	ÓXIDOS	98
4.4.	ESTIMACIÓN Y MEDICIÓN DE ESPESORES DE ÓXIDO.....	103
4.4.1.	<i>Estimación de espesores de óxido por incremento de masa</i>	103
4.4.2.	<i>Determinación del espesor de óxido por CI y MO</i>	108
4.5.	ASIMILACIÓN DE HIDRÓGENO.....	127
4.6.	DISTRIBUCIÓN DE HIDRUROS	152
4.6.1.	<i>Flujo de hidrógeno</i>	152
4.6.2.	<i>Distribución de hidruros por MO y MEB</i>	159
4.7.	FASES DE HIDRUROS MEDIANTE DRX.....	165
CAPÍTULO 5 – CONCLUSIONES		167
5.1.	PATRONES DE CALIBRACIÓN	167
5.2.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y MICROESTRUCTURA	167
5.3.	ENSAYO DE CORROSIÓN.....	168
5.4.	ESPESTORES DE ÓXIDO	169
5.5.	ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO O PICKUP	170
5.6.	FLUJO DE HIDRÓGENO – HIDRUROS Y SUS FASES	171
AGRADECIMIENTOS		172
BIBLIOGRAFÍA		173
ANEXO I – RESULTADOS DE DRX		177

LISTADO DE PUBLICACIONES	180
EN CONGRESOS	180
LISTADO DE PROYECTOS CIENTÍFICO-TECNOLÓGICOS EN LOS QUE PARTICIPÓ ESTE TRABAJO DE TESIS.....	181

Índice de Figuras

Figura 1. 1- Esquema del reactor nuclear PHWR y Canal de Refrigeración - Atucha I.	17
Figura 1. 2- Elemento combustible del reactor de potencia PHWR - Atucha I.....	18
Figura 1. 3 - Esquema básico de la Central Nuclear Atucha 1. Modificado de [24].	19
Figura 1. 4 - Esquema de la posición de los CR dentro del reactor.	21
Figura 1. 5 – Sinergia entre la temperatura, fluencia neutronica y los espesores de óxido medidos en el tubo dental del CR K-21.....	26
Figura 1. 6 - Espesores de óxido medidos en diferentes zonas del TC en la cara interior y exterior.	34
Figura 1. 7 - Esquema general de la inspección de un componente conductor plano por el método de CI. Modificado de [8].	37
Figura 1. 8 - Método de corrientes inducidas con sonda absoluta. Modificado de [25]	39
Figura 2. 1- Esquema del proceso de corrosión del Zircaloy. Modificado de [50].	48
Figura 2. 2 - Diagrama de Fases Zr-H [48].	53
Figura 2. 3 - <i>Degree of layering</i> versus el semiespesor.	57
Figura 2. 4 - Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales [8].	59
Figura 3. 1 - Tubo central del canal de refrigeración de la central nuclear Atucha I, Zry-4.	63
Figura 3. 2 - Corte de muestras grandes y chicas para autoclavar.	63
Figura 3. 3 – Autoclave estática marca Engineers.	65
Figura 3. 4 – Controlador y registrador marca Yokogawa.	65
Figura 3. 5 – a) Armado de muestras sobre estructura de acero inoxidable. b)Liner.	66
Figura 3. 6 - Armado de la autoclave con muestras y liner incorporado.	68
Figura 3. 7 - Plano o cara axial de la muestra incluida con acrílico para MO.....	70
Figura 3. 8 - Esquema de los cortes realizados sobre la muestra para la inclusión en resina conductora para MEB.....	70
Figura 3. 9 - Esquema de corte para obtener 4 secciones por muestra para medición de hidrógeno y oxígeno.	72

Figura 3. 10 - Esquema de corte para obtener 1 sección de la muestra para análisis por DRX.	72
Figura 3. 11 - Equipo Fischer <i>DUALSCOPE MP40</i> y sonda <i>Fischer ETD3.3</i>	75
Figura 3. 12 - Dirección Axial en la que se midieron espesores de óxido por CI.	76
Figura 4. 1 – Microestructura del material base del tubo central del canal refrigerante, Zry-4, luz polarizada, MO. Cara axial.	77
Figura 4. 2 - Microestructura de la muestra M_{1-2} con 70 h de autoclaveado. Cara axial.	77
Figura 4. 3 - Muestra M_{7-8} con 140 h de autoclaveado. a), b) y c) Microestructura equiaxial y widmanstätten. d) Widmanstätten estructura basketweave . Cara axial.	78
Figura 4. 4 - Muestra M_{9-10} con 210 h de autoclaveado. a), c) y d) Microestructura equiaxial (90 %) y Widmanstätten estructura basketweave (10 %). b) Microestructura 100 % equiaxial. Cara axial.	79
Figura 4. 5 - Ensayo correspondiente al ciclo N°5, temperatura de ensayo 343 °C, temperatura promedio 343 °C, 70 horas de corrosión	81
Figura 4. 6 – Incremento de masa por unidad de área en cada ciclo de ensayo (Δw_i), para ensayos a	87
Figura 4. 7 - Incremento de masa por unidad de área en cada ciclo de ensayo (Δw_i), para ensayos a	87
Figura 4. 8 - Incremento de masa por unidad de área acumulado en cada ciclo de ensayo (Δw_{ac}). Se muestra la diferencia porcentual entre el máximo y mínimo Δw_{ac} de cada ciclo.	92
Figura 4. 9 - Incremento de masa por unidad de área acumulado en cada ciclo de ensayo (Δw_{ac}), para ensayos a 343° C. Se muestra la diferencia porcentual entre el máximo y mínimo Δw_{ac} de cada ciclo.	93
Figura 4. 10 - Incremento de masa por unidad de área acumulado (Δw_{ac}), muestras M_{11-12} , M_{G3-4} y M_{3-4}	94
Figura 4. 11 - Incremento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}) para todas las muestras. ...	96
Figura 4. 12 – Incremento de masa por unidad de área acumulado (Δw_{ac}) entre ciclos para las muestras M_{11-12} , M_{G3-4} y M_{3-4} . Se muestra la diferencia porcentual del incremento relativo al ensayo anterior.	97
Figura 4. 13 - Aspecto del óxido de muestras grandes.	99

Figura 4. 14 - Aspecto del óxido en muestras chicas.	100
Figura 4. 15 – Muestra M ₂₅₋₂₆ con ampollas sobre la cara externa del tubo.	100
Figura 4. 16 - Capa de óxido formado en muestras chicas obtenidas mediante MO. M ₁₋₂ (70 h), M ₇₋₈ (140 h), M ₉₋₁₀ (210 h), M ₁₉₋₂₀ (280 h), M ₁₃₋₁₄ (350 h), M ₁₅₋₁₆ (420 h), M ₁₁₋₁₂ (490 h), M ₃₋₄ (560 h). Cara axial.	101
Figura 4. 17 - Roturas de la capa de óxido en algunas muestras. Cara axial.	102
Figura 4. 18 – Espesores de óxido en cada ciclo de ensayo (<i>eoxi</i>), para ensayos a 343 °C.	115
Figura 4. 19 - Espesores de óxido en cada ciclo de ensayo (<i>eoxi</i>) , para ensayos a 340 °C.	116
Figura 4. 20 – Espesores de óxido acumulados en cada ciclo de ensayo (<i>eoxac</i>), para ensayos a 340 °C y	120
Figura 4. 21 – Incremento de los espesores de óxido de las muestras M ₃₋₄ , M _{G3-4} y M ₁₁₋₁₂ , medidos con el Fischer (CI). Se muestra la diferencia porcentual del incremento relativo al ensayo anterior.	121
Figura 4. 22- Incremento de los espesores de óxido de las muestras M ₃₋₄ , M _{G3-4} y M ₁₁₋₁₂ , calculados por incremento de masa por unidad de área. Se muestra la diferencia porcentual del incremento relativo al ensayo anterior.	122
Figura 4. 23 – Espesores de óxido totales (<i>eoxTot</i>) obtenidos para cada una de las muestras, medidos y calculados por diferentes métodos.	124
Figura 4. 24 - Espesores de óxido totales (<i>eoxTot</i>) obtenidos para cada una de las muestras, medidos y calculados por los tres diferentes métodos. Se muestra la diferencia porcentual entre las técnicas.	125
Figura 4. 25 – Pickup de hidrógeno total [<i>Hf, Tot</i>] <i>ppm</i> obtenidos para todas las muestras.	133
Figura 4. 26- Pickup de hidrógeno total en mg/dm ² ($\Delta wH, Tot$) obtenidas para todas las muestras.	134
Figura 4. 27 – Pickup de hidrógeno expresada en ppm y mg/dm ² para las muestras medidas por diferentes metodos.	136
Figura 4. 28 – Pickup de hidrógeno en ppm en cada ciclo de ensayo ([<i>Hf, i</i>] <i>ppm</i>), para ensayos a 343 °C. Se muestra la diferencia porcentual entre la máxima y mínima [H] por ciclo	141

Figura 4. 29 - Pickup de hidrógeno en mg/dm ² en cada ciclo de ensayo ($\Delta wH, i$), para ensayos a 343 °C. Se muestra la diferencia porcentual entre la máxima y mínima [H] por ciclo.	142
Figura 4. 30 – Pickup del hidrógeno en ppm acumulado en cada ciclo de ensayo ($[Hf. ac]ppm$). Se muestra la diferencia porcentual entre la máxima y mínima [H] por ciclo.	147
Figura 4. 31 – Pickup de hidrógeno acumulado en mg/dm ² en cada ciclo de ensayo ($\Delta wH, ac$). Se muestra la diferencia porcentual entre la máxima y mínima [H] por ciclo.	148
Figura 4. 32 - Pickup de hidrógeno acumulado, en ppm y mg/dm ² , en cada ciclo de ensayo para las muestras M ₃₋₄ , M _{G3-4} y M ₁₁₋₁₂ , 343 °C. Se muestra la diferencia porcentual de la [H] relativo al ensayo anterior.	150
Figura 4. 33 - Masa de hidrógeno por unidad de área total en función de la masa del oxígeno por unidad de área total.	151
Figura 4. 34 - Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales [1].	157
Figura 4. 35 Distribución de Hidruros en muestras de Zry-4 corroidas en 0.3 M de LiOH, MO. Cara axial.	159
Figura 4. 36 – Distribución de Hidruros en muestras de Zry-4 corroidas en 0.3 M de LiOH, MO. Cara axial.	160
Figura 4. 37 – Distribución de hidruros sobre la cara axial completa, MO. Cara axial.	161
Figura 4. 38 - Distribución de hidruros sobre la las tres caras de la muestra M ₁₋₂ (1 ciclo, 70 h), MO. Cara axial.	162
Figura 4. 39 - Distribución de hidruros sobre la cara axial, MEB. Cara axial.	163
Figura 4. 40 – Diferencia de la distribución de hidruros sobre microestructura equiaxial y Widmanstätten. Cara axial.	164
Figura 4. 41 – Fases de hidruros presentes en las muestras ensayadas en función de la cantidad de horas de autoclaveado.	165
Figura Anexo 1 - Resultados de DRX. M ₃₃₋₃₄ (0 ciclo, 0 h), M ₁₋₂ (1 ciclo, 70h) y M ₇₋₈ (2 ciclos, 140 h).	177
Figura Anexo 2 - Resultados de DRX. M ₉₋₁₀ (3 ciclos, 210 h), M ₁₉₋₂₀ (4 ciclos, 280h) y M ₁₃₋₁₄ (5 ciclos, 350 h).	178

Figura Anexo 3 - Resultados de DRX. M ₁₅₋₁₆ (6 ciclos, 420 h), M ₁₁₋₁₂ (7 ciclos, 490 h) y M ₃₋₄ (8 ciclos, 560 h).....	179
--	-----

Índice de Tablas

Tabla 1. 1 - Espesores de óxido del tubo central del CR K-15 medidos por metalografía.	22
Tabla 1. 2 - Concentración de hidrógeno <i>HEq</i> promedio del tubo central del CR K-15.....	23
Tabla 1. 3 - Espesores de óxido del tubo central del CR K-21 medidos por CI.....	25
Tabla 1. 4 - Espesores de óxido del tubo aislante del CR K-21 medidos por CI.....	25
Tabla 1. 5 - Concentración de hidrógeno [H]Eq del tubo central del CR K-21.....	27
Tabla 1. 6 - Concentración de hidrógeno [H]Eq promedio del tubo aislante del CR K-21.	27
Tabla 1. 7 - Espesores de óxido del tubo central del CR G12 medidos por CI y Metalografía.	29
Tabla 1. 8 - Espesores de óxido del tubo aislante del CR G-12 medidos por CI. N/R: medición no realizada.	29
Tabla 1. 9 - Concentración de hidrógeno <i>HEq</i> promedio del tubo central del CR K-12.....	32
Tabla 1. 10 - Comparación de los espesores de óxido de los tres tubos centrales y sus respectivas incertezas.....	33
Tabla 1. 11 - Comparación de las <i>HEq</i> promedio de los tres tubos centrales; y estimación del K-21 a la misma cantidad de APP que el K-15 y G-12.	35
Tabla 2. 1 - Composición química del Zircaloy-4 utilizado en la industria nuclear, según norma ASTM-B-353 [29].	42
Tabla 2. 2 - Impurezas para el Zr-4 utilizado en la industria nuclear.	42
Tabla 3. 1 – Composición química del tubo central del canal refrigerante de la central Atucha I.	62
Tabla 3. 2 – Impurezas del tubo central del canal refrigerante de la central Atucha I. *Impurezas no medidas.....	62
Tabla 4. 1 - Resumen cantidad de ciclos y horas de autoclavado de las muestras chicas, y orden en el que fueron ensayadas.	80

Tabla 4. 2 - Resumen cantidad de ciclos y horas de autoclaveado de las muestras grandes, y orden en el que fueron ensayadas.	81
Tabla 4. 3 - Resumen de las condiciones de autoclaveado por ciclo de ensayo.....	82
Tabla 4. 4 - Resultados de los ensayos de corrosión acelerada en LiOH 0.3M por ciclo de autoclaveado y el total acumulado. Incremento de masa por unidad de área y velocidad de corrosión. *ciclos ensayados a 340 °C.	85
Tabla 4. 5- Incremento de masa por unidad de área por ciclo, acumulado después de cada ciclo de ensayo y total para muestras corroídas en 0.3 M LiOH. *ciclos ensayados a 340 °C.	91
Tabla 4. 6 - Estimación del espesor de óxido en μm obtenido considerando el incremento de masa por unidad de área. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.	106
Tabla 4. 7 – Estimación del espesor de óxido en μm obtenido considerando el incremento de masa por unidad de área (4.13), y corregido con el pick up de hidrógeno (4.11). * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C	107
Tabla 4. 8 - Espesores de óxido medidos por MO. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C....	108
Tabla 4. 9 - Espesores de óxido medidos con el medidor comercial Fischer DualScope MP40. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.....	109
Tabla 4. 10 - Espesores de óxido por ciclos de ensayo y totales, calculados y medidos por diferentes métodos. *ciclos ensayados a 340 °C.	113
Tabla 4. 11- Espesores de óxidos acumulados y totales medidos y calculados por diferentes métodos. * ciclos ensayados a 340 °C.....	119
Tabla 4. 12 – Pickup de hidrógeno de las muestras medidas en el LECO. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.....	128
Tabla 4. 13 – Parámetros estimados a partir del pickup de hidrógeno medido en el LECO por diferentes métodos para las muestras M_{1-2} y M_{7-8} . * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C. ...	130
Tabla 4. 14- Pickup de hidrógeno total estimado a partir de un pickup constante de 39 %H, para cada una de las muestras, presentadas en ppm y mg/dm^2 . * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.....	132
Tabla 4. 15 - Pickup de hidrógeno en cada ciclo de ensayo y total para cada una de las muestras, en ppm y mg/dm^2 . * ciclos ensayados a 340 °C.....	140

Tabla 4. 16 – Pickup de hidrógeno acumulado en cada ciclo de ensayo para cada una de las muestras, presentados en ppm y mg/dm ² . * ciclos ensayados a 340 °C.	146
Tabla 4. 17 – Flujos de ingreso de hidrógeno en cada ciclo de ensayo. * ciclos ensayados a 340 °C.	156

Capítulo 1 - Introducción

El reactor nuclear es un elemento crítico dentro de las centrales nucleares, en el cual se produce el proceso de fisión generando una reacción en cadena y por consiguiente la energía necesaria para accionar las turbinas. Debido a las solicitaciones y exposiciones a las cuales son sometidos los componentes: temperatura y presión elevada, tiempo de exposición a la radiación y condiciones químicas del medio refrigerante [1], deben tener una serie de propiedades para un funcionamiento seguro, eficaz y perdurables en el tiempo, es por ello que las aleaciones de base circonio (Zr) son ampliamente utilizadas, por ejemplo, en las vainas de los elementos combustibles, tubos de presión, canales refrigerantes, entre otros; ya que estas aleaciones presentan baja sección de captura neutrónica, elevado punto de fusión, buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas relativamente buenas. La corrosión de estas aleaciones en agua a temperaturas elevadas adquiere importancia, durante la operación se tienen temperaturas alrededor de los 300 °C. Una capa de óxido de circonio crece sobre la superficie de estos componentes, afectando sus propiedades de transmisión de calor, sus propiedades mecánicas y adelgazando el espesor de la aleación de base Zr. Además, una parte del hidrógeno producido por la reacción de corrosión difunde dentro del volumen del metal y precipita como plaquetas de hidruro de circonio cuando se supera la solubilidad sólida terminal (TSS) del H en la aleación [1] y [2]. A la temperatura de operación del reactor el hidrógeno se encuentra normalmente en solución sólida; pero puede precipitar como hidruros cuando el reactor se enfría, debido a la baja solubilidad del hidrógeno en circonio a temperatura ambiente. A la temperatura de operación, también puede existir precipitados de hidruros de Zr si la concentración del hidrógeno se hace lo suficientemente alta. La presencia de partículas de hidruros en las aleaciones base circonio afecta sus propiedades mecánicas y fragiliza el material. En reactores de agua pesada las especies son el deuterio y los deuteruros de circonio; pero sus efectos sobre las propiedades mecánicas son similares a los del hidrógeno y los hidruros de circonio. El deterioro en servicio se agrava por el daño por radiación. Por lo tanto, estimar el avance de la corrosión en los materiales de los componentes del reactor sería una herramienta importante para el monitoreo de salud

estructural. Desde el 2006, se aplica un Programa de Vigilancia en Servicio (PVS) en el interno del reactor de la Central Nuclear Atucha I (CNAI). El PVS consta de exámenes periódicos que se realizan durante la operación, como también durante las paradas programadas de las plantas. Los aspectos que controla el PVS de forma periódica son: la química del circuito primario y el control de cargas mecánicas; y las acciones de control que se realizan durante la parada programada en un número determinado de tubos de los Canales Refrigerantes (CR) son: inspecciones remotas visuales internas (se realizan con cámaras subacuáticas) y testeo de las dimensiones (se vigilan los cambios en las dimensiones de la redondez, diámetro interno y longitud en la zona activa durante el servicio nuclear) para su posterior comparación con registros previos. Respecto al estado de los CR en servicio existen informes de los años 1990 [3], 2010 [4] y 2015 [5], en los cuales se seleccionaron, en función del flujo neutrónico, diferentes canales y se caracterizaron sus tubos. En estos informes se midieron el espesor de óxido formado, la cantidad de hidrógeno absorbido, la variación de las propiedades mecánicas respecto de tubos sin irradiar. Cabe resaltar, que estos ensayos no suelen ser parte del programa anual de vigilancia, sino que fueron realizados esporádicamente por el personal de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) con el fin de contribuir a la evaluación del envejecimiento de los canales. Sin embargo, para mayor confiabilidad y exactitud del avance de la corrosión en los tubos, se tendría que evaluar el espesor de óxido formado y el contenido de hidrógeno mediante técnicas no destructivas, permitiendo así la evaluación en servicio y fuera de servicio. Nuestro grupo se ha dedicado a investigar métodos y procedimientos para la evaluación no destructiva de capas de recubrimientos no conductores y de contenidos de hidrógeno en componentes de base circonio de reactores [6], [7], [8] y [9]; aunque este tipo de evaluación hasta el momento no es obligatorio durante el PVS. Entre las ventajas de los métodos no destructivos podemos mencionar menor manipulación de las muestras y además no afecta y no interviene en la integridad del material. La experiencia previa indica que, para evaluar el avance de la degradación, la medición del espesor de óxido es relativamente fácil de realizar; en comparación con otros parámetros, como la medición de la conductividad eléctrica o el contenido de hidrógeno [8], [10], [11] y [12]. Para la determinación de espesores de recubrimientos no conductores sobre sustratos conductores no ferromagnéticos se recomienda la aplicación del método de ensayos no destructivos por CI [13].

Este es el caso del óxido formado sobre las aleaciones de Zr en el ambiente de un reactor, ya que el óxido es no conductor, $\sigma_{\text{óxido}} \approx 1 \times 10^{-8} \text{ S/m}$, y el sustrato es metálico $\sigma_{\text{ZrY-4}} = 1.35 \times 10^6 \text{ S/m}$; donde σ es la conductividad eléctrica [14]. Como cualquier técnica no destructiva, se requiere de patrones de calibración para evaluar los espesores de óxidos. Los patrones de calibración deben ser del mismo material y misma geometría del elemento a inspeccionar, y, además, poseer el mismo rango de espesores de óxido.

Por lo tanto, el presente trabajo presenta la preparación y caracterización de un conjunto de patrones de espesores de óxido y sus respectivas concentraciones de hidrógeno. Las muestras para los patrones se obtuvieron de un tubo sin irradiar de CR de la central Atucha I. La corrosión fue realizada en una autoclave estática utilizando como medio una solución concentrada 0.3M LiOH. Si bien, los ensayos en autoclave que se realizan en agua o vapor de agua permiten reproducir las condiciones de temperatura, presión y química del medio refrigerante existentes en un reactor de potencia; las soluciones concentradas de LiOH permiten la corrosión acelerada en las aleaciones de circonio, es decir, producir en días espesores de óxido formados en años de funcionamiento del reactor. En total se ensayaron 25 muestras con diferentes rangos de espesores de óxido y sus respectivos contenidos de hidrógeno, con el fin de obtener un juego de patrones. Como resultado final de estos ensayos, se obtuvieron patrones con espesores de óxido entre 18 μm y 205 μm ; y contenidos de hidrógeno entre 287 ppm y 3204 ppm en peso de hidrógeno. Las mediciones de los espesores de óxido se realizaron por diferentes métodos: por CI utilizando un medidor de espesor comercial, por incremento de masa y con un microscopio óptico con ocular graduado. Los contenidos de hidrógeno fueron medidos por espectrometría de masa en un equipo LECO. Las distribuciones de hidruros fueron observadas en microscopio óptico (MO) y microscopio electrónico de barrido (MEB). Las fases presentes fueron analizadas por difracción de rayos X. Además, se realizaron caracterizaciones microestructurales de material base como complemento para el análisis.

1.1. Central Nuclear Atucha I

La CNAI fue la primera central en su especie en Latinoamérica, es un reactor nuclear de potencia tipo PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor o Reactor de Agua Pesada a Presión), el cual utiliza agua pesada (D_2O) como refrigerante y moderador, y como combustible uranio natural levemente enriquecido al 0.85 % U_{235} . El reactor genera en promedio una potencia térmica de 1179 MW, obteniendo como resultado una potencia eléctrica de 362 MW y aportando al sistema eléctrico 335 MW [15].

El reactor de la central posee un diámetro de 6200 mm y 12190 mm de altura total. Está conformado por un recipiente a presión (Figura 1.1), canales refrigerantes, barras de control, tanque del moderador y los cuerpos de relleno. Los canales refrigerantes y las barras de control se encuentran sumergidas en el tanque del moderador. Los CR que forman las columnas térmicas (CT) tienen un tubo central (TC) con un tubo aislante (TA) externo, ambos tubos de Zry-4 con un espesor de 1.7 mm y 0.4 mm respectivamente. El TC es el que contiene los elementos combustibles, y por donde circula el refrigerante (Figura 1.1). Cada elemento combustible (Figura 1.2) está constituido por una barra central y 36 vainas, donde estas últimas contienen las pastillas de uranio.

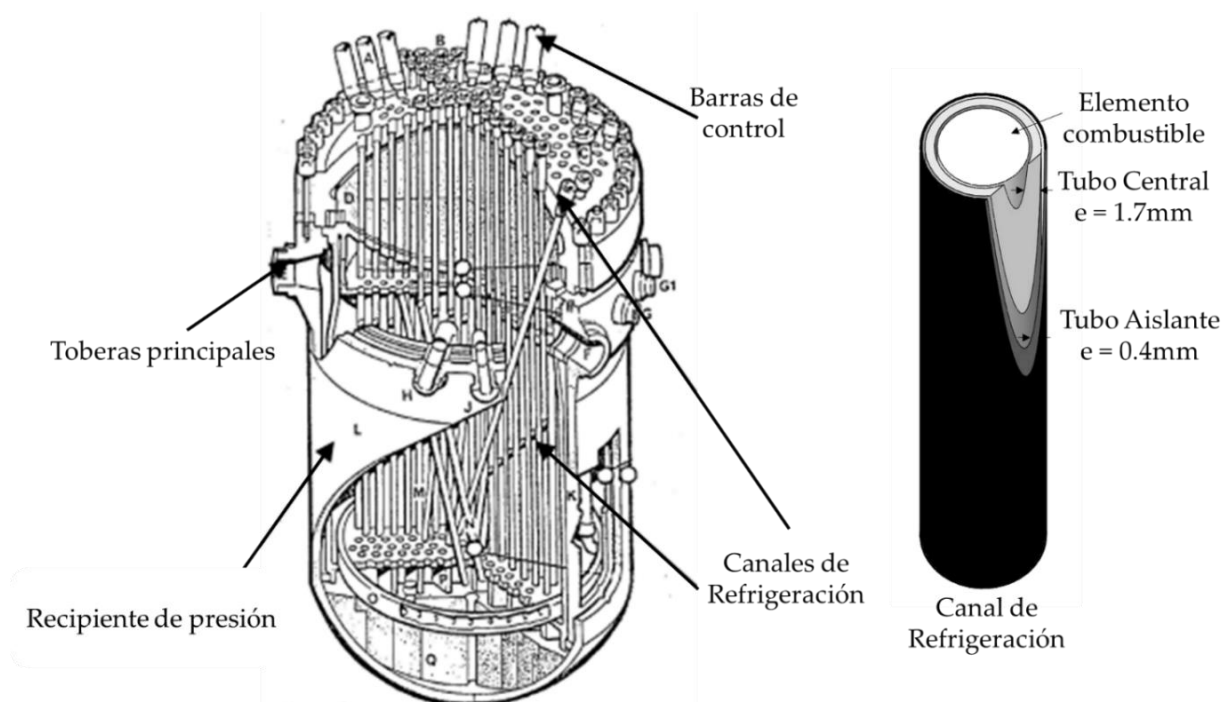


Figura 1. 1 - Esquema del reactor nuclear PHWR y Canal de Refrigeración - Atucha I.

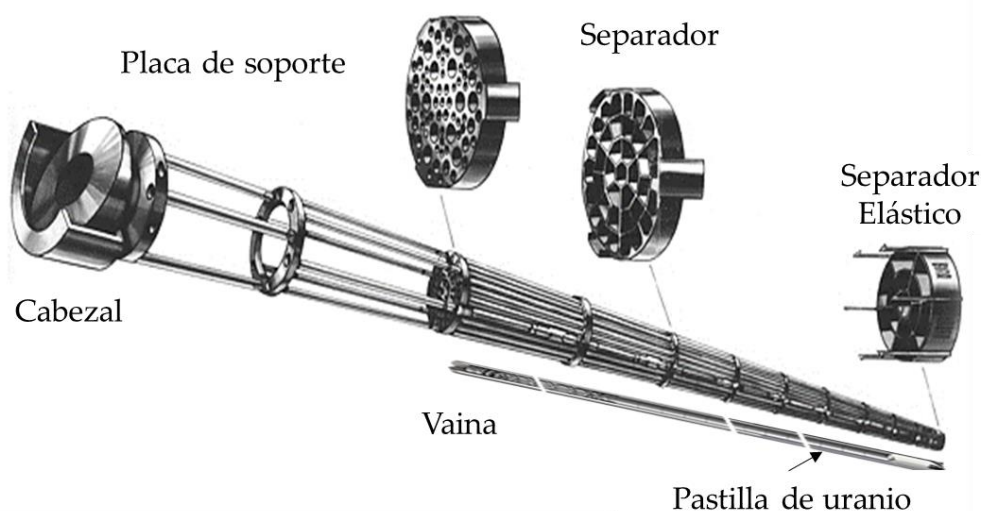


Figura 1. 2 - Elemento combustible del reactor de potencia PHWR - Atucha I.

Para la generación eléctrica en este tipo de reactores es necesario tres circuitos independientes: primario, secundario y de refrigeración (Figura 1.3).

- **Circuito o sistema primario:** está compuesto por dos circuitos en paralelo. Uno de ellos es el Sistema de Refrigeración Principal que está formado por los CR que permiten la circulación del refrigerante, donde este incrementa su temperatura, en el tramo de la CT, desde 267 °C hasta los 302 °C a la salida del recipiente a presión, el incremento de temperatura se produce por conducción térmica a través de las vainas producto del calor liberado por la fisión del combustible. Posterior a la salida del recipiente de presión, el refrigerante continúa su circulación hasta pasar por el generador de vapor en el cual por medio de tubos cede calor a otro medio que forma el circuito secundario. Posterior al intercambio de calor en el generador de vapor el refrigerante vuelve a ingresar al reactor descendiendo hasta el inferior entre medio de las paredes del tanque del moderador y del recipiente a presión, para luego ascender por los CR. El circuito además incluye una bomba y un presurizador, donde la bomba se encarga de que el refrigerante circule por todo el circuito y el segundo presuriza el circuito a 115 atm para evitar la ebullición del refrigerante y así controlar la temperatura del reactor [16]. El otro circuito, es el Sistema de Refrigeración del Moderador, conformado por el tanque y su propio intercambiador de calor. El moderador circula desde el tanque rodeando externamente a los CR y barras de control; y luego continua hasta el intercambiador de calor, donde cede su calor precalentando al agua liviana del

circuito secundario que alimenta los generadores de vapor, para luego ser impulsado nuevamente hacia el núcleo.

- **Circuito o sistema secundario:** está formado por el generador de vapor que contiene un fluido en el cual se encuentra sumergido parte del circuito refrigerante proveniente del circuito primario. El fluido absorbe el calor del refrigerante y se evapora, generando así el vapor necesario para transformar la energía térmica en energía mecánica mediante una turbina. El fluido que sale de la turbina es llevado hacia un condensador para que, luego de ser enfriado, sea nuevamente insertado en el generador de vapor y reiniciar el ciclo.

- **Circuito o sistema de refrigeración:** es el encargado de enfriar el fluido que sale de la turbina mediante un condensador, para el cual utiliza un sistema de circuito abierto cuya fuente de agua es el río Paraná.

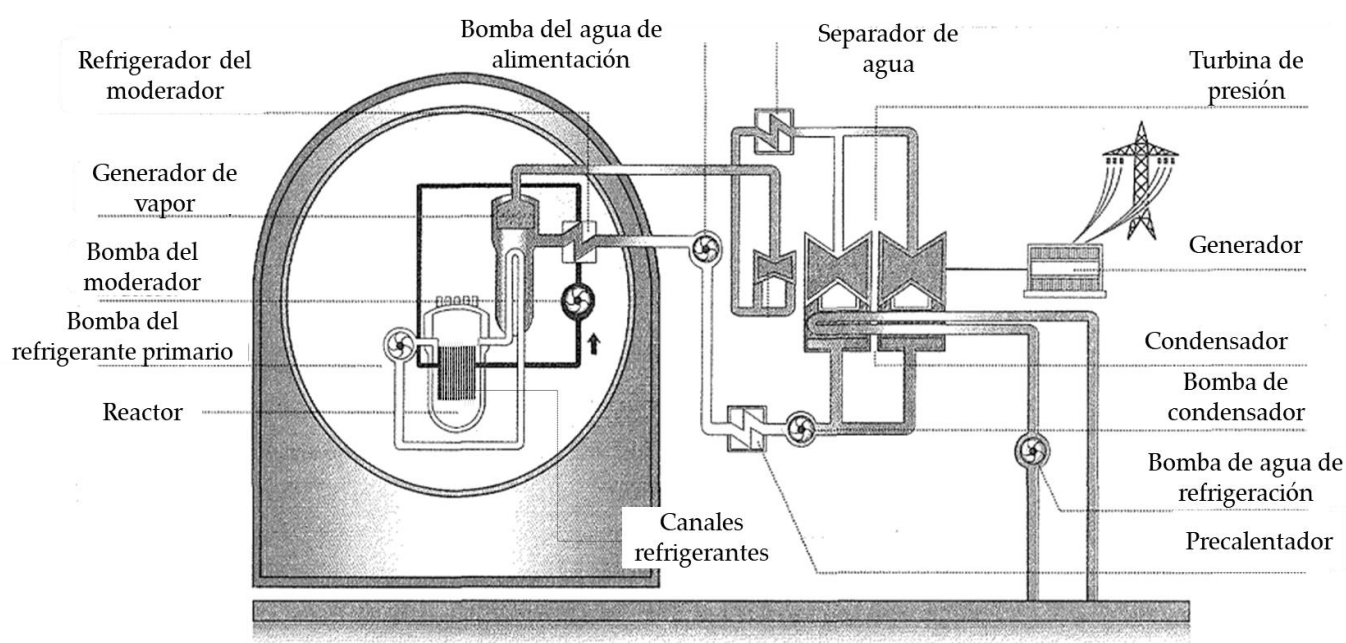


Figura 1. 3 - Esquema básico de la Central Nuclear Atucha 1. Modificado de [24].

De los circuitos mencionados cabe resaltar que el fluido que circula por el sistema primario no se mezcla con el del secundario, logrando que el refrigerante irradiado no alcance la turbina ni ningún otro componente de la central. Por otro lado, en el circuito primario, el moderador que se encuentra dentro del recipiente de presión tampoco se mezcla con el refrigerante, pero ambos se encuentran a la misma presión y en estado líquido durante todo el proceso. Para mantener la

misma presión en ambos medios, se utiliza una ranura anular en la parte superior del moderador. En cuanto a la temperatura, debido a que no se mezclan, la temperatura del moderador se puede tener a menor temperatura que el refrigerante, y de esta manera se puede utilizar para refrigerar el núcleo en caso de accidente con pérdida de refrigerante.

1.2. Tubo central de los canales refrigerantes

De lo descripto sobre el funcionamiento de la central, vemos que los TC de los CR de las CT del reactor son elementos de gran importancia, ya que contienen los elementos combustibles y por dentro de los tubos circula D_2O como refrigerante que absorbe la energía liberada para la generación eléctrica. En la actualidad, en el reactor se encuentran en funcionamiento 250 canales de refrigeración de los 253 existentes. Los tubos centrales son de Zry-4 de ≈ 100 mm de diámetro, ≈ 5300 mm de longitud activa y ≈ 1.7 mm de espesor [17]. Los tubos están diseñados para tener una vida útil similar a la del reactor, sin embargo, debido a las temperaturas a las que se encuentran expuestas ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), al contacto continuo con el refrigerante y al flujo neutrónico (1.35×10^{13} entre 3.76×10^{13} neutrones/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), tienen una vida útil real de 10 años; ya que en esas condiciones alcanzan una fluencia neutrónica del orden de 10^{22} neutrones/ cm^2 en las regiones neutrónicas más activas del reactor [18].

1.2.1. Análisis sobre componentes de Zry-4 irradiados de la central Atucha I.

En esta sección se presenta el análisis de un conjunto de informes que realizó la CNEA para determinar el estado de degradación de algunos CR de Atucha I y su evolución en el tiempo, es decir su envejecimiento. En los informes se realizaron ensayos sobre el tubo central y tubo aislante de Zry-4 con el fin de evaluar las propiedades mecánicas, los espesores de óxido, las concentraciones de hidrógeno y las distribuciones de hidruros.

Originalmente entre el TC y el TA se utilizaba un foil. Posteriormente, el TC fue reemplazado por otro de un nuevo Zry-4 con especificaciones adicionales, llamado PCA-S, manteniendo el espesor; y el TA y el foil fueron reemplazados por un único TA. Este nuevo Zry-4 fue introducido para minimizar la degradación producida por la acción neutrónica. Como ya

se mencionó, esta aleación bajo irradiación y en agua a alta temperatura está sometida a diferentes mecanismos de degradación: corrosión, fragilización por hidrógeno y por irradiación, y deformación por irradiación.

Con el fin de contribuir a la caracterización del envejecimiento de los componentes de los CR y al PVS, la CNEA ha realizado los ensayos post irradiación mencionadas a cuatro de estos canales: canales K-15 y T-12 (con 10,4 años a potencia plena, APP¹, Zry-4), [3]; canal K-21 (6,8 APP, Zry-4 PCA-S), [4] y canal G-12 (10,6 APP Zry-4 PCA-S), [5]. Si bien en el primer informe se estudia el CR T-12, en esta sección no se lo tratará. Solo se realizarán comparaciones entre K-15, K-21 y G-12 debido a que son equivalentes en cuanto el flujo neutrónico. La Figura 1.4 esquematiza la posición de los CR dentro del reactor, en rojo y rosa se resaltan las columnas que se analizan en los informes. En rojo se indica K-15, K-21, G-12 y en rosa se señala T-12.

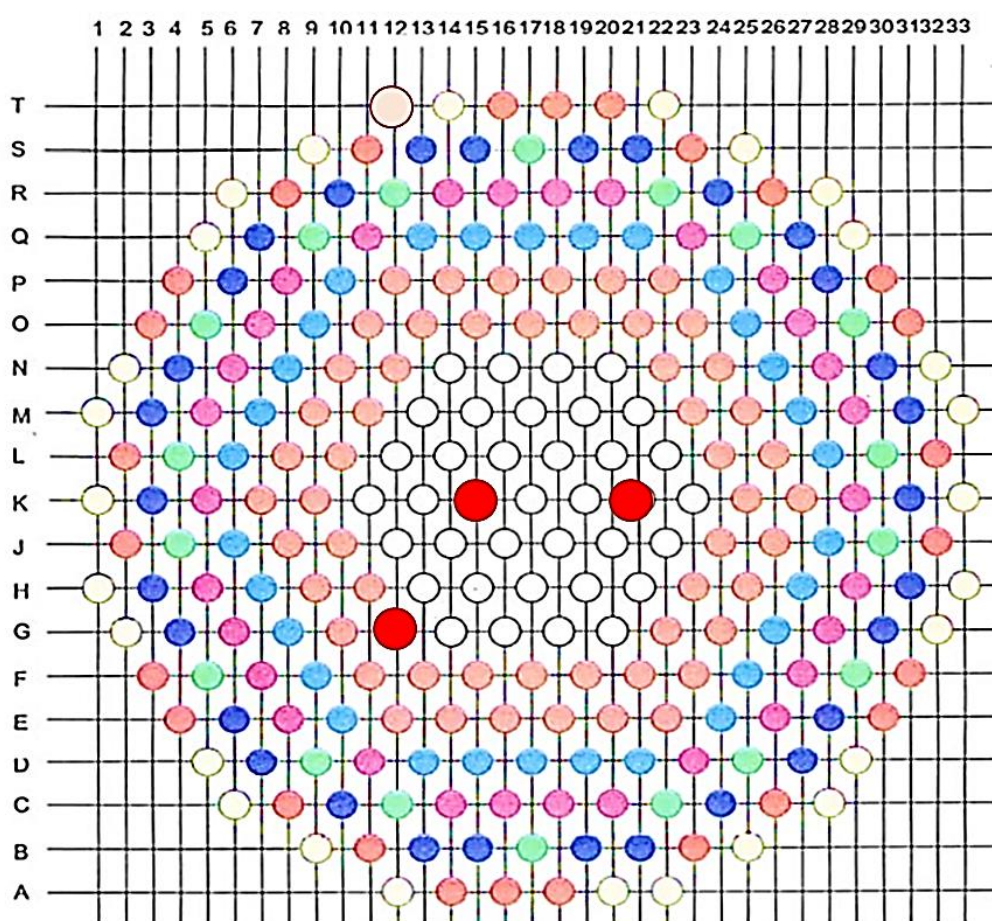


Figura 1. 4 - Esquema de la posición de los CR dentro del reactor.

¹ Se considera flujo neutrónico mayor a 1 MeV/cm².

Para los tres CR considerados, los autores de los diferentes informes realizaron estudios sobre 3 zonas predeterminadas del TC (y del TA para las que no son de la K-15), lo que les permitió tener sectores con distinto contenido de hidrógeno, distinta fluencia y temperatura. Las zonas las identificaron como Zona Superior, Zona Media y Zona Inferior; según la posición vertical del CR en el reactor, siendo la zona media la de mayor fluencia. Además, se realizaron mediciones del espesor del óxido en la cara interior del tubo y en la cara exterior para todos los canales estudiados. En operación, la temperatura de la cara interna varía entre 259 °C y 299 °C, mientras que la temperatura de la cara externa entre 254 °C y 294 °C.

- Canal de refrigeración extraído de la posición K-15 (1990)

En el informe de los componentes de la CR K-15 (10.4 APP), como se mencionó anteriormente, todavía estaba la configuración de TC con tubo aislante externo y un foil entre ambos tubos. En los informes consultados sólo se encontró información sobre el TC. Si bien es el tubo de mayor interés para esta tesis, se hace esta aclaración porque para las otras dos columnas se tienen datos de los TA también. En la Tabla 1.1² se presentan los valores promedio de los espesores de óxido del TC K-15; para este tubo las mediciones fueron realizadas solamente por metalografía. Los valores para el TC K-15 se tomaron de un gráfico.

TC - CR K-15					
Zona Superior μm		Zona Media μm		Zona Inferior μm	
Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior
103	99	82	77	44	41

Tabla 1. 1 - Espesores de óxido del tubo central del CR K-15 medidos por metalografía.

Los resultados de los análisis de las concentraciones promedio de hidrógeno en ppm ($[H]Eq$), para el TC K-15, se presentan en la Tabla 1.2, con las incertezas informadas. La tendencia

² Para el CR T K-15 los espesores de óxido fueron sacados de un gráfico; pero para todas demás mediciones de concentraciones de hidrógeno y de espesores de óxido de las CT K-15, K-12 y G-12 que se presentan los valores e incertezas están escritos tal como fueron expresados en los respectivos informes [3], [4] y [5], incluso las cifras decimales.

de las $[H]Eq$ está de acuerdo con la tendencia mostrada por los espesores de óxido (Tabla 1.1) a mayor espesor de óxido debe corresponder un mayor ingreso de H.

Las determinaciones se hicieron en un analizador LECO RH-404. Los resultados de estos análisis son concentraciones de deuterio, $[D]$, y se dan en partes por millón en peso; luego se calcula el equivalente en H también en ppm, ($[H]Eq$). A continuación, transcribimos la aclaración realizada en el informe [3] sobre la determinación de las $[H]Eq$: “Como la sensibilidad del instrumento para detectar un gas depende de la conductividad térmica del gas analizado, los valores obtenidos deben ser corregidos teniendo en cuenta este efecto isotópico. El factor de corrección de los valores medidos es $\sim 1.36^3$ para el deuterio. Dado que los canales tienen un contenido de hidrógeno inicial de 20 ± 5 ppm producto del proceso de fabricación de la chapa de Zircaloy-4, esta concentración inicial (20 ppm) se descuenta al valor medido y luego se suma para obtener el contenido de hidrógeno equivalente, de acuerdo con la expresión:

$$[H + D] = [H]Eq = \{20 + 1.36 * ([D] - 20)\} \quad (1.1)$$

El error del equipo se considera del 4 %, a lo cual hay que sumar los ± 5 ppm de error del contenido de hidrógeno del material original”. Las incertezas presentadas son obtenidas del informe.

TC - CR K-15		
Zona Superior $[H]Eq$ (ppm)	Zona Media $[H]Eq$ (ppm)	Zona Inferior $[H]Eq$ (ppm)
372 ± 215	264 ± 112	136 ± 21

Tabla 1. 2 - Concentración de hidrógeno $[H]Eq$ promedio del tubo central del CR K-15.

³Este factor es una corrección que tiene en cuenta las diferentes conductividades térmicas entre el deuterio y el hidrógeno; según los autores se determinó a partir de mediciones realizadas con hidrógeno y con deuterio durante la calibración del cromatógrafo.

Las propiedades que indican el avance de la degradación son las mecánicas; se ensayaron estas propiedades a temperatura ambiente y se compararon con las correspondientes al material sin irradiar. Del informe se puede apreciar un importante incremento de la resistencia a la tracción, entre 74 % y 96 %, respecto del material sin irradiar. Asimismo, para el límite de fluencia el aumento fue entre 99 % y 133 %. En cuanto a la capacidad de deformación plástica del material, evaluada con el alargamiento, se ha reducido desde un 30 %, en promedio, para el material sin irradiar a valores entre 2 % y 6 % para el material irradiado. Estos cambios en las propiedades mecánicas indican la fragilización del material irradiado respecto de su condición original. Por último, en el informe indican que las variaciones de las propiedades mecánicas fueron mayores en las zonas de mayor fluencia.

- Canal de refrigeración extraído de la posición K-21 (2010)

El informe del CR K-21 es del año 2010 [4], donde ya el tubo aislante y el foil habían sido reemplazado por un único TA y el material es Zry-4 PCA-S. El CR analizado fue extraído luego de 6.8 APP de servicio en el reactor.

Los espesores de óxido de las muestras de cada una de las zonas fueron medidos por CI con un equipo Fisher Isoescope M30. Este equipo es del mismo fabricante que el equipo de CI utilizado en esta tesis y utiliza la misma sonda aplicable para medir espesores de recubrimiento no conductor sobre sustrato conductor. Además, la sonda está diseñada para medir sobre superficies curvas y el fabricante especifica las condiciones de esta aplicación. Las mediciones se realizaron en las instalaciones Celdas Calientes (CELCA) del Centro Atómico de Ezeiza (CAE). Para esto se cortaron muestras de cada una de las zonas mencionadas del TC y del TA.

En la Tabla 1.3 se presentan las mediciones de los espesores de óxido, reportadas en el informe para el TC, en las tres zonas para en el lado interior y exterior de los tubos. De estas mediciones la única serie que despierta alguna duda sobre su determinación es la del lado exterior de la zona media por la gran dispersión (entre 9 μm y 34 μm); el informe no ofrece ninguna explicación al respecto. En cuanto a las incertezas estimadas para todas las mediciones, en las Consideraciones Generales del Anexo del informe los autores expresan: *“El error de la medición en cada trozo depende de la rugosidad y de la morfología de la capa de óxido, pero se estima menor de $\pm 3 \mu\text{m}$ ”*.

Para cada medición reportada, tomaron varios valores (hasta constancia numérica) en ambos lados (interior cóncavo y exterior convexo) en tres posiciones de cada una de las muestras del TC y en una posición en los correspondientes al TA (Tabla 1.4).

TC - CR K-21					
Zona Superior μm		Zona Media μm		Zona Inferior μm	
Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior
55	29	61	9	46	34
52	24	63	20	42	27
54	26	63	34	38	33
Promedios		Promedios		Promedios	
54	27	62	31	42	31

Tabla 1. 3 - Espesores de óxido del tubo central del CR K-21 medidos por CI.

TA - CR K-21					
Zona Superior μm		Zona Media μm		Zona Inferior μm	
Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior
18	19	39	35	9	12

Tabla 1. 4 - Espesores de óxido del tubo aislante del CR K-21 medidos por CI.

Según el informe, “Los espesores de óxido son consistentes con las condiciones de temperatura y fluencia a que son sometidos las distintas zonas de los TC y TA”. Por un lado, esto se refiere a los espesores mayores en la parte interior de todas las zonas del TC, debido a que ese es el lado más caliente. Por otro, la diferencia de espesores entre la zona inferior (menor temperatura del refrigerante) y superior (mayor temperatura del refrigerante) es debida, también, a la diferencia de temperatura entre esos extremos. Las mediciones de los espesores de óxido del interior de la parte superior del TC son mayores respecto a la muestra obtenida de la parte inferior, aun con menor fluencia. Asimismo, la zona central, que es la de mayor fluencia neutrónica, es la que presenta mayores espesores de la capa de óxido interna. Parece haber un efecto sinérgico entre la fluencia y la temperatura (Figura 1.5).

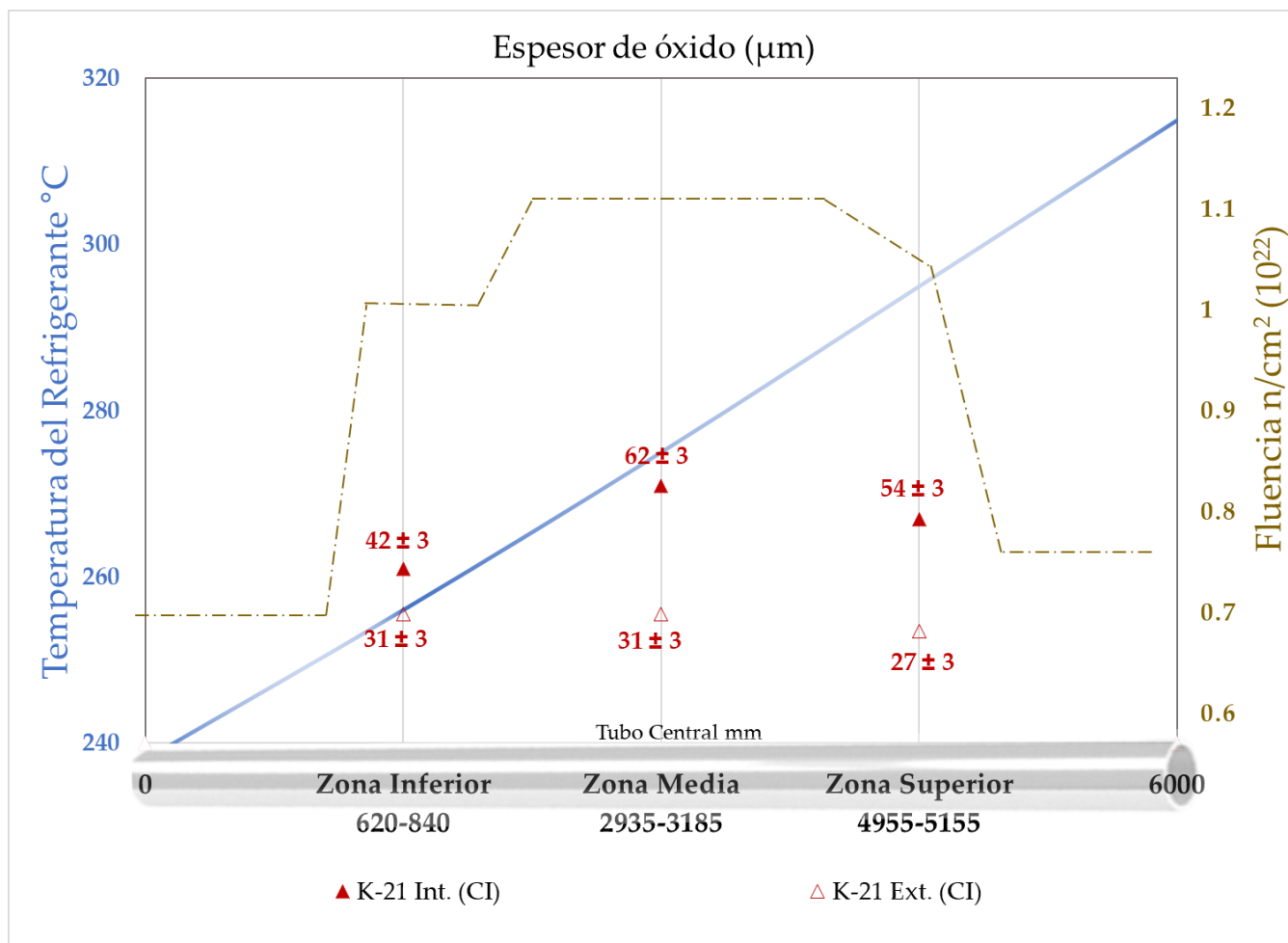


Figura 1. 5 – Sinergia entre la temperatura, fluencia neutronica y los spesores de óxido medidos en el tubo dental del CR K-21.

Con respecto al aspecto de los óxidos el informe menciona: “El aspecto de la capa de óxido es consistente con los valores obtenidos, presentando los mayores valores una coloración pareja blanca reflectante. No obstante, se requiere realizar un estudio de la morfología de la capa de óxido de la muestra inferior que presenta una superficie despareja”. Como todas las fotos del informe están en tono amarillo (probablemente por la iluminación en la celda caliente) esta afirmación no se puede comparar con los óxidos que fueron obtenidos en esta tesis.

Los resultados promedio de los análisis de hidrógeno más deuterio para el TC se muestran en la Tabla 1.5. Además, contiene todas las mediciones realizadas para cada zona en la determinación de la $[H]Eq$, estas mediciones individuales son útiles para mostrar la dispersión en el proceso. Las mediciones se hicieron con un analizador LECO RH-404. La preparación de las muestras para determinación de hidrógeno implica la eliminación de las capas de óxido y esta

eliminación puede afectar el resultado debido a que es muy difícil no eliminar parte de la matriz de Zry-4 hidrurado.

TC - CR K-21		
Zona Superior [H]Eq (ppm)	Zona Media [H]Eq (ppm)	Zona Inferior [H]Eq (ppm)
188.2	227.6	185.3
176.5	208.6	191.1
179.4	208.6	185.3
181.4 ± 9	215.0 ± 14	187.2 ± 8

Tabla 1. 5 - Concentración de hidrógeno [H]Eq del tubo central del CR K-21.

La Tabla 1.6 muestra los resultados de las [H]Eq promedio para el TA en las diferentes zonas.

TA - CR K-21		
Zona Superior [H]Eq (ppm)	Zona Media [H]Eq (ppm)	Zona Inferior [H]Eq (ppm)
858.5	840.5	397.6

Tabla 1. 6 - Concentración de hidrógeno [H]Eq promedio del tubo aislante del CR K-21.

En el informe también estudian como cambiaron con el tiempo de servicio las propiedades mecánicas, respecto del material original no irradiado. El daño neutrónico, el crecimiento de la capa de óxido y la cantidad de hidruros y su distribución, son los factores que determinan la degradación de las propiedades mecánicas. Los ensayos mecánicos sobre el TC fueron comparados con ensayos realizados en el material sin irradiar. Los valores de las tensiones de fluencia y máxima se incrementaron por efecto de la irradiación neutrónica. Sin embargo, la propiedad que resulta más afectada, en este caso, es la elongación, que proporciona una estimación de la ductilidad del material. En el caso del del TC ensayado a temperatura ambiente, la elongación se reduce de 30 % (material no irradiado) a valores entre 1.6 % y 6.9 % para el material irradiado. Para el caso del material del TC ensayado a 250 °C este efecto es aún más evidente: la elongación se redujo de 70 % (material no irradiado) a valores entre 4.9 % y 8.4 % para el material irradiado. Un comportamiento similar se observó por los autores para el TA. Los

autores plantean que estos resultados tienen su respaldo en la combinación y sinergia de los mecanismos de degradación mencionados.

Una conclusión interesante del estudio de las propiedades mecánicas sobre el TC de la posición K-21, cuyo material es el Zy-4 PCA-S, es la comparación que los autores realizan con ensayos análogos realizados sobre el TC de la posición K-15 en el año 1990; el material del TC de K-15 era el Zry-4 y acumulaba 10,4 años al momento de su análisis. Concluyen que el cambio de material de Zy-4 a Zy-4 PCA-S no tuvo un efecto benéfico, ya que con menos años de servicio el nuevo material se encontraba en condiciones similares de degradación.

En el mismo sentido que para las propiedades mecánicas, los autores establecen una comparación de las concentraciones de hidrógeno entre el TC de K-15 (analizada en 1990) y el TC de K-21 (analizada en 2010). En la Tabla 1.11 se presentarán estas comparaciones para todos los TC de los CR, la columna que dice “Estimada para 10.4 APP” es un valor calculado, por los autores de ese informe, para el TC K-21 como si hubiera estado 10.4 años a plena potencia, tal como estuvo el TC K-15.

Para finalizar, los autores concluyen: *“Para confirmar cual es la evolución de la degradación del material de los CR, es de suma importancia contar con nuevas mediciones sobre los tubos que hayan estado más tiempo a plena potencia”*. Una forma no destructiva de seguir la evolución de la degradación podría ser a través de la evaluación de la capa de óxido en el interior o exterior de tubos centrales. Estas determinaciones podrían plantearse durante las paradas programadas de las plantas sobre los CR en posiciones preestablecidas, estableciendo un seguimiento histórico sobre cada una. Se podría agregar un procedimiento adicional al PVS que se hacen en la actualidad. El espesor de la capa de óxido es un parámetro mucho más fácil de determinar de manera no destructiva que, por ejemplo, la concentración de hidruros [8]. Por lo tanto, se es en una medición apropiada para seguir la evolución histórica de la degradación del material de los CR de las CT. Para lograr una medición adecuada es necesario un conjunto de patrones con diferentes espesores de óxido y contenidos de hidrógeno. Por otro lado, correlacionando las propiedades de esos patrones con las propiedades de los tubos irradiadas como las presentadas en los informes analizados, se podría establecer un seguimiento de la evolución de la degradación de los componentes de los CR.

- Canal de refrigeración extraído de la posición G-12 (2015)

Para determinar el estado de la degradación del CR G-12, en el informe correspondiente se reportan los mismos ensayos realizados en los tubos de los CR K-15 (1990) y K-21 (2010): observación del óxido y medición de su espesor; estudio de propiedades mecánicas y estudio de la distribución de hidruros con las correspondientes concentraciones de hidrógeno.

Para este canal, las mediciones de los espesores de óxido del TC se realizaron por CI y también por metalografía; mientras que para el TA se realizaron solo por CI. Las mediciones de los espesores de óxido por CI se realizaron en las instalaciones CELCA del CAE, utilizando el mismo equipo Fisher Isoescope M30 que para el CR K-21. Las mediciones realizadas tanto por CI como por metalografía se presentan en la Tabla 1.7.

TC - CR G-12						
Método de medición	Zona Superior μm		Zona Media μm		Zona Inferior μm	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior
Isoescope M30 (CI)	42 ± 12	54 ± 20	79.8 ± 18	73 ± 4	67 ± 8	79 ± 6
Metalografía	32.37 ± 7.33	24.24 ± 3.94	94.65 ± 5.27	39.97 ± 7.19	153.28 ± 5.26	108.88 ± 13.27

Tabla 1. 7 - Espesores de óxido del tubo central del CR G12 medidos por CI y Metalografía.

En la Tabla 1.8 se presenta las mediciones de los espesores medidos para el TA.

TA - CT G-12					
Zona Superior μm		Zona Media μm		Zona Inferior μm	
Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior
28 ± 6	N/R	29.5 ± 4	N/R	60 ± 6	55 ± 3.5

Tabla 1. 8 - Espesores de óxido del tubo aislante del CR G-12 medidos por CI. N/R: medición no realizada.

La evaluación metalográfica de los espesores de óxido fue realizada utilizando imágenes de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Esta determinación formó parte de una evaluación microestructural completa, realizada sólo sobre el TC del CR G-12 y no sobre el TA. Con el objetivo de tener una representatividad estadística de los datos, los autores midieron entre

20 y 40 puntos por muestra, tanto en la dirección axial como tangencial del TC. Los resultados se resumen en la Tabla 1.7. Los autores hacen referencia a la diferencia que hay entre los espesores de óxido medidos por CI y por metalografía en la zona inferior; pero lo único que indican es que en esta zona el *spalling* observado era mayor que en las otras dos zonas.

Es interesante transcribir las conclusiones con respecto a los espesores de óxido de los autores sobre la evaluación microestructural del TC: *“Los resultados indican un engrosamiento de la capa de óxido de arriba hacia abajo del canal. En la sección superior el valor promedio de óxido total (interna + externa) es de 57 μm , de 135 μm en la sección media y de 262 μm en la sección inferior. No hay registro de espesores tan altos como los que se han determinado en la sección inferior de este canal”*. En esta última oración se refieren a la comparación con los tubos del CR K-15 (1990) y K-21 (2010) (Tabla 1.10).

Los autores describen el aspecto visual de los óxidos y la presencia de descascarado (*spalling*) y establecen las siguientes consideraciones, relacionadas a los espesores de óxido medidos con el Isoescope M30: **i)** Se desarrolló una capa de óxido lisa y pareja de apariencia reflectante hasta aproximadamente los 40 μm de espesor. **ii)** Cuando el espesor del óxido superaba los 40 μm se observó con mayor frecuencia la presencia de zonas descascaradas, con desprendimientos de óxido en forma de spots de diferentes tamaños. Nunca se llega a desprender la totalidad de capa de óxido y no se observaron picaduras ni fenómenos de remoción de material localizada.

En cuanto a la distribución de hidruros en la evaluación microestructural de TC, el resumen de lo observado es: En la **Zona Superior** observan una elevada cantidad de hidruros distribuidos de manera homogénea y con cierta tendencia a orientarse en la dirección de laminación del tubo. Para la **Zona Media** reportaron un fuerte gradiente en la concentración de hidruros, la concentración de estos es menor cerca de la cara interna del canal, y no se observan una orientación preferencial de los hidruros. Por último, en la **Zona Inferior** observan el mismo efecto de gradiente en la concentración, con una mayor densidad de hidruros en la cara externa; tampoco indican una orientación preferencial.

Realizaron dos series de mediciones para las concentraciones de hidrógeno, cada una de ellas sobre nueve muestras extraídas, tres muestras de las tres secciones del TC (Tabla 1.9). En la

primera serie obtuvieron valores menores y algo más dispersos que en la segunda serie de mediciones. El equipo para determinar hidrógeno fue también el cromatógrafo LECO RH-404.

Debido a las dispersiones entre los valores de las concentraciones de hidrógeno de la primera serie, los autores decidieron realizar la segunda serie. Según el informe, las causas de esta dispersión pueden encontrarse en las distribuciones de hidruros: observaron un fuerte gradiente en la densidad de hidruros entre la cara interna (baja densidad) y la externa (de alta densidad de hidruros), la más fría en operación. Los autores realizaron una comparación de sus micrografías con las imágenes de los patrones metalográficos de concentración de hidrógeno recibidos de SIEMENS KWU con motivo de la primera evaluación de material de canales realizada en CNEA (canales K-15 y T-12 en 1990). Estos patrones, si bien eran similares a algunas zonas de las micrografías de distribución de hidruros de TC del CR G-21, no mostraban ese gradiente de concentración de hidruros. Para medir el contenido de hidrógeno las capas de óxido son eliminadas por desbaste, por lo tanto, la cantidad de metal que se elimine de cada cara del canal (interna o externa) afectará el contenido global de hidrógeno de la muestra a ensayar. Por lo tanto, es altamente probable que el gradiente de hidrógeno en el espesor de las muestras sea el causante de la dispersión en los valores de concentración obtenidos. Para la segunda serie los autores informan que se tomó especial cuidado en la eliminación de las capas de óxido, lográndose una serie con menores dispersiones. Dadas las dificultades de la técnica de determinación de hidrógeno, entre las que está la preparación de las muestras, suelen aparecer grandes dispersiones en estas mediciones, como puede verse en la Tabla 1.9. Los autores indican que ambas series son representativas del estado del material y consideran como criterio más adecuado para realizar una comparación con los trabajos previos, tomar el valor de la sección con contenido promedio más alto de cada uno de los tres canales centrales de los que existen datos: K-15 (1990), K-21 (2010) y el actual G-12 (2015).

TC - CR G-12						
Zona	Primera serie			Segunda serie		
	[H + D] (ppm)	[H]Eq (ppm)	Promedio [H]Eq (ppm)	[H + D] (ppm)	[H]Eq (ppm)	Promedio [H]Eq (ppm)
Superior	130	170	153	170	224	214
	105	136		153	201	
	118	153		165	217	
Media	121	157	198	206	273	273
	187	247		207	274	
	145	190		204	270	
Inferior	163	215	239	336	450	457
	173	228		352	472	
	206	273		336	450	

Tabla 1. 9 - Concentración de hidrógeno [H]Eq promedio del tubo central del CR K-12.

Del análisis de la Tabla 1.7, se pone de manifiesto la diferencia entre las mediciones de los espesores de óxido realizados con el medidor Fischer y por metalografía; no obstante, se puede indicar un aumento de la capa de óxido desde arriba hacia abajo. En este caso parece no existir un efecto sinérgico entre la fluencia y la temperatura como el indicado en el análisis de la Figura 1.5.

En el informe no hay ninguna explicación de la diferencia de espesores entre ambos métodos. Los resultados obtenidos en la determinación de espesor de óxido son compatibles con las concentraciones de hidrógeno medidas en las tres secciones en que se dividió el canal. Considerando las mayores [H]Eq (Tabla 1.9) según el informe: *“Estas concentraciones de hidrógeno son consideradas el umbral a partir del cual la fragilización por hidruros se hace notar, teniendo efectos visibles sobre la ductilidad del Zircaloy-4 en el material original (no irradiado). Estudios previos realizados en material no irradiado indican que la elongación a rotura para Zircaloy-4 completamente recristalizado con una distribución homogénea de hidruros es de 14 - 15% para 400 ppm de hidrógeno [19], [20], [21] y [22]. Este es el límite inferior de ductilidad que se suele especificar en la fabricación de vainas para elementos combustibles [23]. Los efectos de la fragilización por hidruros y del crecimiento de la capa de óxido (con la consecuente pérdida de masa de Zry-4) se deben sumar a la fragilización que la irradiación neutrónica produce, que es el factor de degradación de las propiedades mecánicas más importante. Desde el punto de*

vista de las propiedades mecánicas, la reducción de espesor (por crecimiento de óxido en este caso) afecta linealmente la carga a la cual el material se deforma plásticamente. Es decir, se tiene un efecto combinado de los mecanismos de degradación, cuya consecuencia principal es el deterioro de las propiedades mecánicas”.

En el informe del canal G-12 los autores concluyen que el material se encuentra fragilizado por efecto de la irradiación neutrónica y demás fenómenos de degradación: los valores de tensión de fluencia y rotura se incrementaron; la reducción de la elongación a la rotura del material indica que luego de 10,6 APP el material se encuentra con propiedades similares al canal original de Zry-4 K-15, evaluado en 1990 para un período de vida en servicio de 10,4 APP.

En la Tabla 1.10 se comparan los valores de los espesores de óxido para los TC de los tres canales estudiados. Los valores del K-21 y G-12 fueron sacados de los informes analizados, se escriben los datos tal como fueron presentados por los autores respectivos en cuanto a la cantidad de cifras significativas escritas e incertezas informadas; a diferencia del K-15 que los datos fueron obtenidos de un gráfico. Pero lo más importante son los valores medios y la existencia de alguna tendencia.

Tubo Central								
Espesores de óxido (μm)								
Zona	K-15 10.4 APP Metalografía		K-21 6.8 APP Isoescope M30 (CI)		G-12 10.6 APP Isoescope M30 (CI)		G-12 10.6 APP Metalografía	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior
Superior	103	99	54 ± 3	27 ± 3	42 ± 12	54 ± 20	32.37 ± 7.33	24.24 ± 3.94
Media	82	77	62 ± 3	31 ± 3	79.8 ± 18	73 ± 4	94.65 ± 5.27	39.97 ± 7.19
Inferior	44	41	42 ± 3	31 ± 3	67 ± 8	79 ± 6	153.28 ± 5.26	108.88 ± 13.27
Incerteza	No reportan en el gráfico		Reportan $\pm 3\mu\text{m}$ para todas las mediciones		Reportan el desvío estándar		Reportan el desvío estándar	

Tabla 1. 10 - Comparación de los espesores de óxido de los tres tubos centrales y sus respectivas incertezas.

De la Tabla 1.10 se puede observar que: en el TC K-15 existe un aumento en el espesor de óxido desde la zona inferior hacia la zona superior en ambas caras; en el K-21 medido por el Isoescope M30 se observa la misma tendencia creciente del óxido en la zona superior pero solo en la cara interna, en la cara externa la zona media e inferior son iguales; en el G-12 se observa una tendencia inversa, es decir, en la zona superior los óxidos son menores que en la zona inferior, no obstante el espesor de óxido más alto se mantiene en la zona media. Estas tendencias se pueden ver en la Figura 1.6, la cual representa gráficamente los valores de la Tabla 1.10.

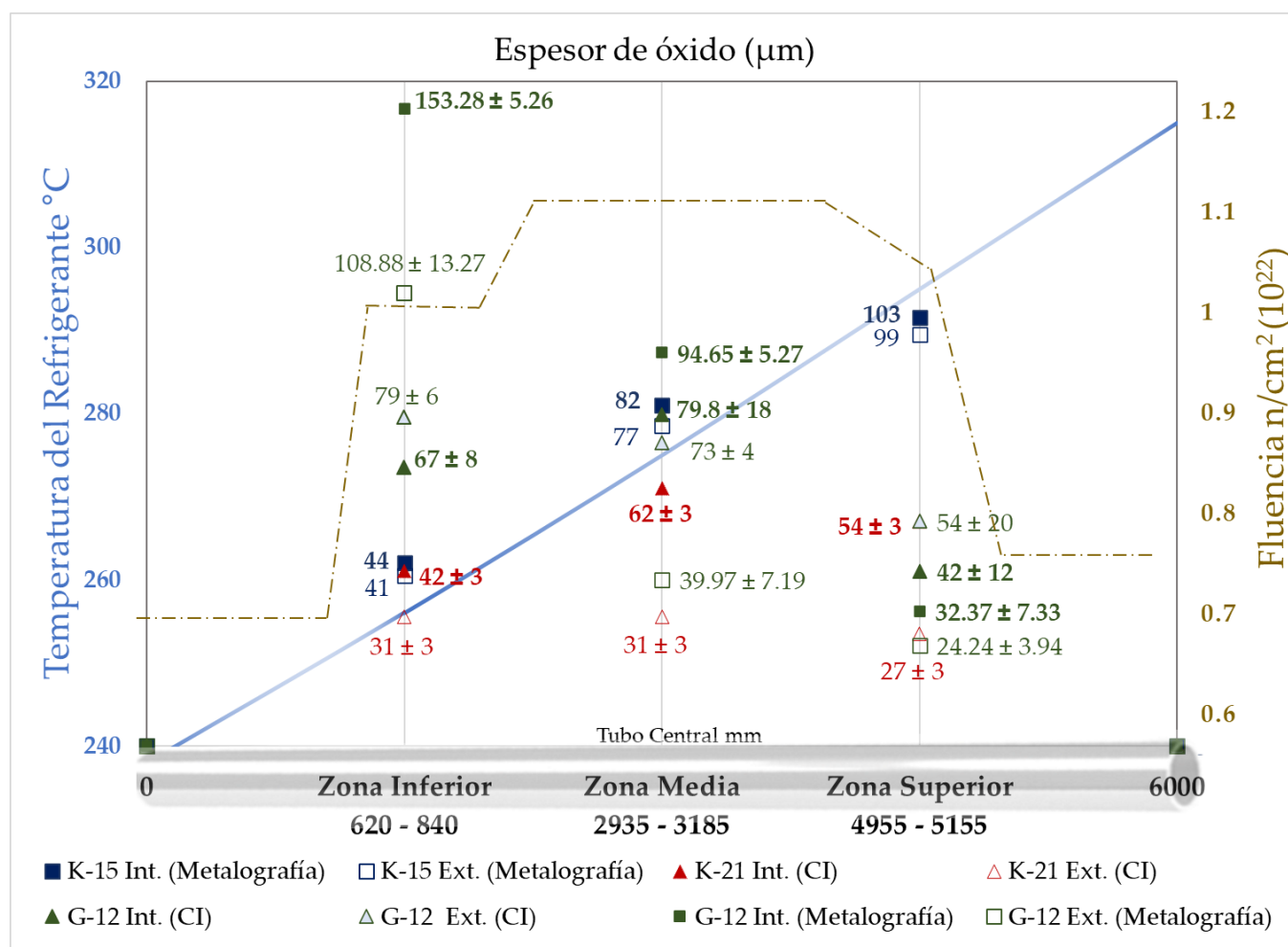


Figura 1. 6 - Espesores de óxido medidos en diferentes zonas del TC en la cara interior y exterior.

Además de los espesores de óxido y sus tendencias, la Figura 1.6 muestra el perfil de temperatura del refrigerante y las fluencias neutrónicas aproximadas para las diferentes zonas de los tubos estudiados.

En la Tabla 1.11 se compara los valores promedio de $[H]Eq$ para los TC de los canales K-15 (1990), K-21 (2010) y G-12 (2015). Las incertezas correspondientes a los TC K-21 y G-12 se calcularon para esta tesis (valores en negrita), ya que para estos canales no se presentaban incertezas informadas. Además, en esta tabla se aprecia los valores estimados del TC K-21 para 10.4 APP.

Tubos Centrales					
Zona	K-15 10.4 APP $[H]Eq$ (ppm)	K-21 6.8 APP $[H]Eq$ (ppm)	K-21 Estimada para 10.4 APP $[H]Eq$ (ppm)	G-12 10.6 APP Primera serie $[H]Eq$ (ppm)	G-12 10.6 APP Segunda serie $[H]Eq$ (ppm)
Superior	372 ± 215	181.4 ± 9	277	153 ± 18	214 ± 15
Media	264 ± 112	215.0 ± 14	353	198 ± 46	273 ± 11
Inferior	136 ± 21	187.2 ± 8	286	239 ± 31	457 ± 22
Incetezas	Obtenidas de las presentadas en el informe.	Calculadas para esta tesis.			

Tabla 1. 11 - Comparación de las $[H]Eq$ promedio de los tres tubos centrales; y estimación del K-21 a la misma cantidad de APP que el K-15 y G-12.

La operadora de las centrales nucleares, NASA, considera necesario seguir con el PVS para seguir el envejecimiento de los CR. En las paradas programadas, durante las inspecciones remotas visuales o en los testeos de las dimensiones de los canales (diámetro interno, redondez y longitud), sería muy útil agregar un procedimiento para la medición de los espesores de óxido aplicando el ensayo no destructivo por CI. Las mediciones obtenidas se podrían correlacionar con los datos de la degradación de estos componentes que se tienen hasta el momento. Para esta aplicación se debería contar con los patrones de espesores adecuados fabricados sobre porciones de TC. En nuestro criterio la mejor manera de fabricar esos patrones es mediante corrosión acelerada en autoclave. Este tipo de patrones, además de estar fabricados sobre el mismo material y formar el mismo tipo de óxido, produce la disminución del material base desde ambos lados. Esta disminución del espesor del Zry-4 desde ambas caras, hace a los patrones aún más parecidos a lo que le sucede al tubo refrigerante en el reactor. Por otro lado, la disminución del espesor del

sustrato metálico, desde ambos lados, influye en la medición; es decir una calibración sobre este tipo de patrones se convertiría en la más adecuada.

En base a este análisis, nuestro equipo de investigación ha observado la oportunidad de medir la capa de óxido no solo en tubos centrales fuera de servicio, sino también en aquellos que estén en régimen, es decir, aplicar la técnica in situ durante las paradas de planta programadas. Esto es posible dado que el método por corrientes inducidas es un ensayo no destructivo que no interfiere ni afecta la integridad del material. Además, con la medición del óxido se podrían evaluar indirectamente otros parámetros de degradación del material, como por ejemplo la fragilización por hidrógeno mediante la estimación de la cantidad de hidrógeno absorbido y el gradiente de hidruros formados.

1.3. Ensayos No Destructivos

Los ensayos no destructivos consisten en inspeccionar un material utilizando diferentes métodos que no afecten su posterior desempeño en servicio, con el fin de detectar, localizar, medir y evaluar posibles defectos, propiedades, composición, integridad y características geométricas, etc. En la industria, poseen una amplia aplicabilidad en materiales, entre metálicos y no metálicos; y en diferentes procesos de fabricación, en evaluación de componentes en pre-servicio, en el seguimiento de la integridad de componentes en servicio y en el estudio de los componentes en post-servicio.

1.3.1. Ensayos No Destructivos por Corrientes Inducidas

El método de corrientes inducidas es ampliamente utilizado en diferentes industrias para la evaluación no destructiva de componentes conductores, entre las que se destacan la nuclear, la termoeléctrica, la química y la aeronáutica. Además de la medición de óxido, el método es utilizado para la medición de parámetros físicos como la conductividad eléctrica y la permeabilidad magnética; detección de discontinuidades y medición de espesores de recubrimientos en general.

El método de CI se basa en el principio de inducción magnética de Faraday-Lenz y consiste en inducir, mediante bobinas u otros inductores, una distribución de corriente eléctrica alterna sobre el material a ensayar. Las variaciones de la corriente se producen por discontinuidades en la pieza, que producen señales o indicaciones que el operador debe interpretar. Estas señales informan sobre la forma, tamaño y otras características de las discontinuidades (fisuras, agujeros, recubrimientos, cambios de espesor, de conductividad, de permeabilidad, etc.). El material ensayado se puede interpretar como el circuito secundario de un transformador, ya que, cuando circula una corriente alterna de frecuencia f sobre la bobina inductora se genera un campo magnético “primario”. Este campo es el que genera las corrientes inducidas sobre el material, y a su vez estas corrientes generaran un nuevo campo magnético “secundario”. La bobina junto con su soporte y los cables de conexión constituyen la sonda de inspección. La bobina, en su interacción con el componente, presenta una impedancia $Z(f, \mu, \sigma, l_{off})$ la cual depende de la frecuencia f , las características del componente (a través de su permeabilidad magnética μ , de su conductividad eléctrica σ y su geometría), la separación entre la bobina y el conductor (lift-off: l_{off} en la Figura 1.7), el estado de la superficie a inspeccionar y de la propia geometría de la bobina. Cuando se dice que la impedancia depende del estado de la superficie del componente a inspeccionar, se refiere a que fisuras, rayas, agujeros o cualquier otra discontinuidad de la superficie produce un cambio en la impedancia de la sonda. Como en un material conductor las corrientes se atenúan rápidamente con la profundidad, las CI son un método a superficial y subsuperficial.

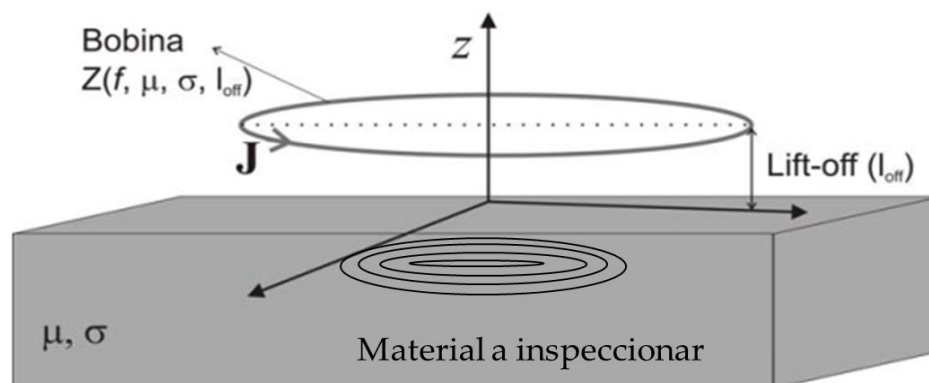


Figura 1. 7 - Esquema general de la inspección de un componente conductor plano por el método de CI.

Modificado de [8].

Otro parámetro relevante de los ensayos por CI es la profundidad de penetración estándar de la onda electromagnética en el conductor, δ (skin depth) [13], y es la profundidad a la cual la amplitud de la corriente inducida es $1/e$ (o 36.8 %) de su valor en la superficie. Esta magnitud está definida para ondas planas armónicas en el tiempo, en un material conductor plano semi-infinito, isótropo y lineal. En esas condiciones la solución de la ecuación de onda para la densidad de corriente J muestra un decaimiento exponencial de la misma hacia el interior del conductor [13]:

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{x}{\delta}} \quad (1.2)$$

Donde x es la profundidad de penetración en el conductor y

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \mu_0 \cdot \sigma}} \quad (1.3)$$

Esta expresión no es estrictamente válida para muestras que no cumplen las condiciones mencionadas; sin embargo, se considera un parámetro del ensayo (*material/test parameter*) indicativo de la distribución de J en el material. Si bien hay corrientes inducidas a profundidades mayores que δ , su densidad decrece rápidamente con la profundidad. En las mismas condiciones en las que se derivó la Ec. (1.2) se tiene: a 2δ la densidad de las corrientes ha decrecido a $1/e^2$ (o a 13.5%) de su valor en la superficie y a 3δ , al 5 % de aquel valor. Estos valores se aplican a muestras semi infinitas (en la práctica esto es un espesor mayor a 5δ , [13]).

Los parámetros que normalmente un operador puede elegir, desde la aplicación práctica, son la frecuencia del ensayo, la forma y el tipo de bobina a emplear. Dado que la bobina induce corrientes en el material y luego detecta la distorsión del flujo causado, la sensibilidad a los defectos y a otras variables en la pieza ensayada, como ser el espesor de un recubrimiento, dependerán del diseño de la sonda. Por lo tanto, hay que seleccionar correctamente el tamaño y la forma de la bobina para controlar los campos electromagnéticos que ella genera y, por consiguiente, el flujo de las corrientes inducidas.

Para las mediciones de esta tesis, se utilizó una sonda comercial ETD3.3, de Fischer®, es una bobina absoluta con núcleo ferromagnético diseñada para concentrar la medición en un área muy

próxima a su área de apoyo, la que es de 1 mm^2 . En CI bobina absoluta se llama a la bobina que emite el campo inductor y a la vez recibe el campo secundario; y la combinación de estos dos campos determina su impedancia Z , como las bobinas de las Figuras 1.8. La bobina se conecta al medidor de espesores *DualScope® MP40* el cual la alimenta con una corriente de frecuencia única f . El conjunto bobina ETD3.3- *DualScope® MP40* permite medir espesores no conductores sobre sustratos conductores no ferromagnéticos, Figura 1.8. Como ya se mencionó, para la aplicación del método CI en la medición de espesores de recubrimiento, es necesario que los patrones de referencia tengan las mismas características geométricas y propiedades que el material a inspeccionar, en este caso las de los tubos centrales de los canales refrigerantes (sección 1.2). Los patrones fabricados en esta tesis tienen diferentes espesores de óxido crecidos sobre el sustrato de Zry-4, estos espesores corresponden a diferentes valores del espesor “lift-off” de la Figura 1.8.

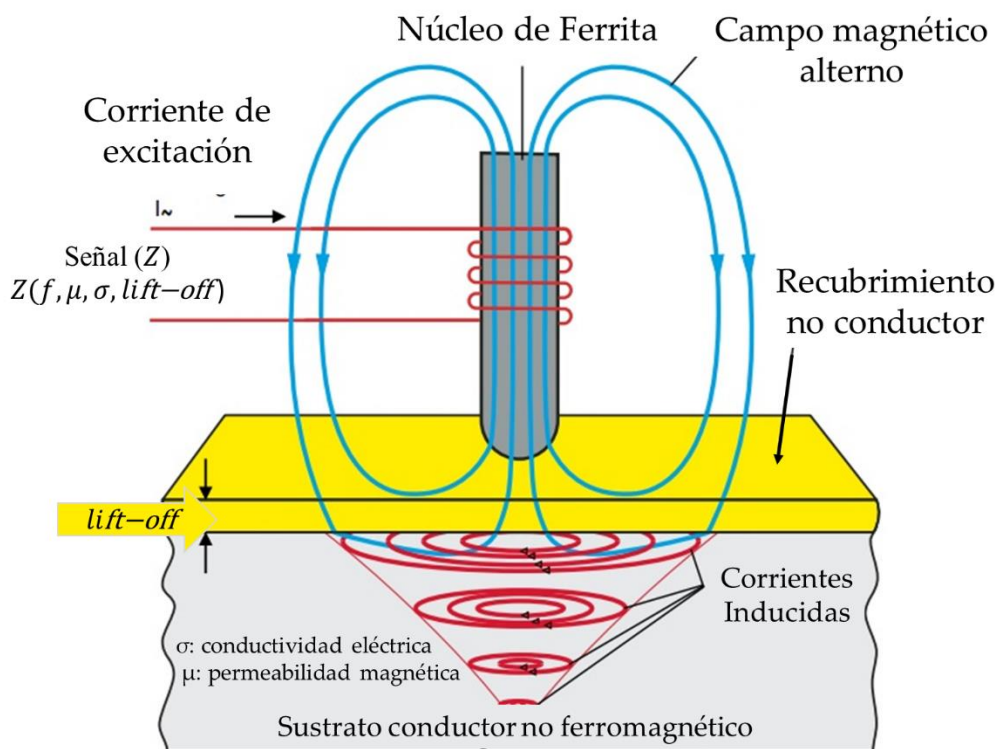


Figura 1. 8 - Método de corrientes inducidas con sonda absoluta. Modificado de [25]

Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

2.1. Circonio

El circonio es un elemento químico de la de la tabla periódica con el símbolo Zr y número atómico 40. En la naturaleza se encuentra como silicato (ZrSiO_4) y baddeleyita (ZrO_2). El Zr no se encuentra libre en la naturaleza, en general posee porcentaje elevado de hafnio Hf (1.5 y 2.5 %). El Hf es un elemento químicamente similar al Zr, número atómico 72, con estructura electrónica similar, propiedades físicas y químicas comparables y posee una elevada sección de captura de neutrones [26]. La temperatura de fusión del Zr es de 1860 °C, a 865 °C presenta una transformación alotrópica desde una estructura hexagonal compacta HCP, fase α , a una estructura cubica de cuerpo centrado BCC, fase β . La estructura HCP es la más relevante, ya que esta se presenta en el rango de temperaturas con mayor aplicación industrial. La relación c/a es de 1.593 nm, siendo a 0.323 nm y c 0.515 nm [27], relación menor que el ideal (1.63). Este tipo de estructura en el circonio presenta alta anisotropía, produciendo variaciones en sus propiedades en función de las direcciones cristalográficas [1]. De esta manera, la textura es un fenómeno muy presente en estos materiales, es decir, microestructuralmente desarrollan una fuerte orientación preferencial. La textura no solo se debe a la estructura cristalina, existen otras variables del material que la afectan (presencia de una segunda fase, contenido de solutos y tamaño de grano inicial); como así también variables del proceso (cantidad de deformación, velocidad de deformación, temperatura de deformación, tratamientos térmicos y atmosfera durante la deformación) [28].

Las aleaciones de circonio son ampliamente utilizadas en la industria nuclear, debido a la baja adsorción de neutrones térmicos del Zr, elevado punto de fusión, alta resistencia a la corrosión a altas temperaturas y razonables propiedades mecánicas. En la actualidad son aplicadas en diferentes componentes de los reactores nucleares, entre ellos vainas de los elementos combustibles, tubos de presión, tubos de refrigeración, etc. Las aleaciones más utilizadas son los Zircaloy y las de circonio-niobio.

2.2. Corrosión acuosa de aleaciones de Zr

Para comprender la corrosión del Zry-4 se desarrollarán aspectos generales de la corrosión de aleaciones de circonio en agua a presión y temperatura elevada.

Las aleaciones de circonio poseen buena resistencia a la corrosión en condiciones normales de presión y temperatura. No obstante, ante la presencia de agua y a temperaturas altas cercanas a 300 °C, se forma una capa de óxido producto de la descomposición del agua, Ec. (2.1), afectando sus propiedades, entre ellas podemos citar a la conductividad térmica o a las propiedades mecánicas (sección 1.2.1).



De la Ec. (2.1) se observa que además del óxido de circonio se libera hidrógeno, y parte de este es adsorbido por el metal. En este proceso, el óxido conforma una capa que se adhiere al metal y no se disuelve en el medio. El grado de protección otorgada por estas capas dependen directamente de las condiciones de formación, ya que a medida que incrementa el espesor son muy propensas a presentar diversos tipos de rupturas y con ello cambios en la cinética de oxidación.

La corrosión acuosa en las aleaciones de circonio depende directamente de los aleantes e impurezas presentes, de la química del medio, de la microestructura del material y del tipo de radiación.

La presencia de impurezas como el N, C, Al y Ti disminuyen la resistencia a la corrosión, mientras que los aleantes como el Fe, Ni y Cr incrementan la resistencia. Por su parte, el oxígeno en función del tipo de aleación es considerado como aleante o impureza y disminuye la resistencia a la corrosión. El O es un estabilizador de la fase α y la finalidad de su adición en las aleaciones de circonio es aumentar la resistencia a la fluencia. El Sn es también un estabilizador α y originalmente fue agregado con el fin de incrementar la resistencia a la corrosión, especialmente para mitigar el efecto nocivo del N [1], y además mejora la resistencia mecánica de las aleaciones de circonio.

Una de las primeras aleaciones binarias con Sn fue el Zircaloy-2, el cual tienen un agregado de Fe, Cr y Ni [1], proporcionando así mayor resistencia a la corrosión. Posteriormente, se origina el Zircaloy-4, en el cual se elimina el Ni y se aumenta el contenido de Fe con el objeto de disminuir la adsorción del hidrógeno en el proceso de corrosión.

Tal se describe en la sección 1.2, actualmente en los canales de refrigeración se utiliza el Zircaloy-4 tipo PCA-S. La composición del Zry-4, según las especificaciones de la norma ASTM-B-353 grado R60804 [29] se muestra en las tablas 2.1 y 2.2.

ASTM REF.	Nombre comercial	% Sn	% Fe	%Cr	%Ni	%Nb	O [ppm]
R60804	Zircaloy-4	1.2 - 1.7	0.18 - 0.24	0.07 - 0.13	-	-	TBS*

Tabla 2. 1 - Composición química del Zircaloy-4 utilizado en la industria nuclear, según norma ASTM-B-353 [29].*Sigla en inglés para To Be Specified on Ordering. Para los Zircalloys usualmente está entre 1000-1400 ppm.

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

Tabla 2. 2 - Impurezas para el Zr-4 utilizado en la industria nuclear.

En términos generales, se puede describir al Zry-4 como una solución sólida de Sn en una matriz hcp de αZr con fina dispersión de precipitados de $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$, y con baja adsorción de hidrógeno por ausencia del Ni y buena resistencia a la corrosión.

Dadas las condiciones de operación del reactor, la corrosión que se genera en las aleaciones de circonio es del tipo uniforme o general, lo cual implica la formación de una capa de óxido delgada uniforme en toda la superficie del componente en contacto con el medio [1]. Este es el tipo de corrosión que también tiene lugar en los ensayos de autoclave realizados para esta tesis. Su formación es típica en las vainas de los elementos combustibles, en los canales combustibles de los reactores de agua presurizada (PWR) y de los reactores de agua pesada presurizada

(PHWR) y en los tubos centrales de los canales de refrigeración. En principio, para espesores de óxidos menores que 2 o 3 μm la cinética de oxidación es parabólica, cúbica o cuartica y después de un tiempo de exposición, la cinética es lineal. Una vez que la capa de óxido alcanza un determinado espesor (15 – 20 μm) la velocidad de oxidación y la asimilación de hidrógeno puede incrementar aún más. Este fenómeno es conocido como el efecto de “óxido grueso” (“thick film effect”), observado especialmente en los tubos de presión de Zry-2 del reactor Hanford N y en los reactores CANDU Pickering y Bruce [30] y [31]; también fue encontrado en los canales de enfriamiento de la central Atucha I, los cuales están fabricados de Zry-4 [32].

Otro tipo de corrosión que se presenta en la industria nuclear es la corrosión nodular [1], corrosión caracterizada como localizada. Esta se presenta como nódulos circulares de color blanco o marrón claro de sección transversal con geometría lenticular.

Debido a que los elementos en el reactor Atucha I que son de interés en esta tesis presentan corrosión uniforme, el trabajo desarrollará solo este tipo de corrosión y no la nodular. Con los ensayos de corrosión en autoclave en solución de LiOH se busca tener condiciones de corrosión acelerada; pero del tipo uniforme.

La cinética de corrosión en las aleaciones de circonio a temperaturas elevadas se obtiene mediante el incremento de masa por unidad de área de la muestra ensayada por ciclo (Δw_i) y el tiempo de duración del ensayo (t_i):

$$\Delta w_i = \frac{\Delta m_i}{A_p} \quad (2.2)$$

donde

$$\Delta m_i = m_{f,i} - m_{in,i} \quad (2.3)$$

Y A_p es el área de la muestra. Δw_i contempla el aumento de masa del material debido a la incorporación de oxígeno e hidrógeno; siendo $m_{in,i}$ la masa inicial de la muestra y $m_{f,i}$ la masa final (antes y después del ciclo de autoclaveado i). La unidad generalmente utilizada para Δw_i es mg/dm^2 . Con estos datos se obtienen las velocidades de corrosión, así como las de oxidación y de incorporación de hidrógeno.

Generalmente, la cinética de incremento de masa en los Zircaloy en agua a alta temperatura o vapor se divide en dos periodos principales pre-transición y post-transición [1], [2] y [33].

El periodo de pre-transición consiste en la formación de una capa de óxido negro, posterior a la aparición inicial de colores de interferencia. Se caracteriza por una velocidad del incremento de masa por unidad de área decreciente. El incremento de masa por unidad de área, Δw , en general sigue una cinética que se puede escribir de manera simplificada como $\Delta w = k \cdot t^n$, siendo n un exponente variable entre 0.22 - 0.43, k una constante que depende del material, de la energía de activación del proceso y de la temperatura absoluta y t el tiempo en horas de ensayo [1] y [2]. La cinética presentada en la práctica suele ser más compleja, ya que existe al menos un punto de inflexión bien definido en la región de capas de óxido delgadas (0.5 - 0.7 μm) que divide el periodo de pre-transición en dos periodos diferentes [1]. Este tipo de curvas induce a que existe más de un proceso de limitación de la velocidad de la corrosión [2].

Una vez que el óxido alcanza espesores entre 2 y 6 μm ocurre la transición al periodo post-transición; en esta etapa la velocidad de corrosión comienza a aumentar con el tiempo hasta que se hace aproximadamente lineal ($n \cong 1$, para el incremento de masa por unidad de área Δw). En los Zircaloy ensayados en autoclave en agua a altas presiones y temperaturas del orden de 340 °C, el periodo de post-transición inicia con un incremento de la velocidad de corrosión seguido por una serie de ciclos de oxidación, y luego se evidencia una velocidad de corrosión lineal [1]. En la práctica, el periodo post-transición se identifica mediante la aproximación de esos sucesivos ciclos y la parte lineal con una recta, en donde se considera que se está en ese periodo cuando los Δw_i es mayor a 30 mg/dm². El fenómeno se hace relevante para altos quemados o para largos periodos de exposición en el reactor.

El proceso de transición indica la generación de porosidad en la capa densa y compacta del óxido protector, formado previamente en la etapa de pre-transición [2]. La transición hacia una cinética lineal se conoce como breakdown. Para el Zry-4 la curva de la cinética de corrosión tanto en agua a 360 °C y en vapor de agua presurizada a 400 °C (medios acuosos usados en la Norma ASTM-G2M [35],) describe que para llegar a la etapa de post-transición entre 5 y 30 μm de espesor es necesario tratamientos de largos periodos entre 4 meses y 3 años [1].

Por otro lado, para la corrosión del Zry-4 en agua o vapor se ha reportado un pickup de hidrógeno máximo de 20 % [34]. Debido a que se requiere de largos periodos de tiempo para la preparación de muestras con espesores gruesos de óxido y elevado contenido de hidrógeno en agua a altas temperaturas o vapor, los ensayos a realizar deberán ser ejecutados en un medio que acelere la velocidad de corrosión de manera tal preparar las muestras en un periodo corto de tiempo.

2.3. Corrosión acuosa en solución de LiOH

En los reactores PWR y PHWR, como se describe en secciones anteriores, los componentes del circuito primario son los más expuestos a la degradación. Para mantener una baja velocidad de corrosión en ellos y minimizar el crecimiento de campos de radiación fuera del núcleo por consecuencia de la activación de los productos de corrosión, el pH del agua refrigerante se ajusta a un valor neutro o débilmente alcalino, mediante la adición del alcalinizantes como el LiOH y KOH. Sin embargo, para concentraciones mayores a 0.1 M de LiOH, las aleaciones de circonio sufren un aumento considerable en la velocidad de corrosión.

Las aleaciones de circonio en soluciones concentradas de LiOH presentan una degradación de la resistencia a la corrosión que favorece al desarrollo de poros en el óxido. Según Cox [35] operaría un mecanismo de disolución preferencial del óxido protector (cúbico y tetragonal) y luego operaría una reprecipitación de ZrO_2 monoclinico que presenta características no protectoras. La corrosión en soluciones concentradas de LiOH genera capas de óxido gruesas y porosas desde el principio de la corrosión, a diferencia de la corrosión en agua que genera capas de óxido delgadas y uniformes. A elevadas concentraciones de LiOH (mayor o igual a 0.5 M) el periodo de pre-transición desaparece y la formación de óxido poroso se da con una cinética lineal desde el inicio del experimento. Y a concentraciones relativamente bajas de LiOH, 0.012 M en agua a presión a 350 °C, se observa cinéticas de corrosión cúbicas con poca evidencia de aumento de velocidad de corrosión, pero reduciendo los tiempos del comienzo de la transición [1]. Para el Zry-4, a concentraciones por debajo de 0.06 M de LiOH, no se observa efecto sobre la cinética en

la región de la pre-transición [1]. Kass [37] indica que la oxidación y la adsorción de hidrógeno del Zry-4 en soluciones entre 0.7 y 1 M de LiOH a 316 °C y 360 °C, siguen cinéticas lineales.

En experiencias anteriores, probetas de Zry-4 autoclaveadas en solución 1M de LiOH a 343 °C mostraron velocidades de corrosión entre 2 y 5 mg/dm².h [38] y [8]. En base a los diferentes ensayos mencionados, es importante destacar que los resultados obtenidos dependen directamente de la temperatura de ensayo y de la concentración de LiOH, ya que según [39], existe un efecto sinérgico entre la temperatura de corrosión y la concentración de LiOH, por consiguiente, el efecto cooperativo de ambos parámetros en la velocidad de corrosión de la post-transición es mayor que su suma independiente. Estudios con microscopía electrónica de transmisión han reportado que la morfología de las capas gruesas de óxidos porosos generados en las soluciones de LiOH son más porosos que los óxidos normales de post-transición. Para profundizar sobre los mecanismos por los cuales las soluciones de LiOH aceleran el proceso de corrosión en determinadas condiciones en las aleaciones de circonio, se puede consultar [1], [2], [36], [39], [40] y [41].

2.4. Adsorción de hidrógeno en aleaciones de Zr

Como se menciona en la sección anterior, la adsorción de hidrógeno se da en las aleaciones de circonio como consecuencia de la corrosión con el agua (sección 2.2) y por otros mecanismos [1], estos últimos no serán desarrollados en el presente trabajo. La asimilación de hidrógeno durante la corrosión se conoce como **pickup** o **up take de hidrógeno**. Es importante aclarar, que el hidrógeno que ingresa al metal es el producto de la reacción de corrosión y no el que puede estar disuelto en el agua que precipita como plaquetas de hidruros de circonio [1] y [2].

La solubilidad del hidrógeno en estas aleaciones es limitada, y dependen fuertemente de la temperatura, siendo esta menor a 1 ppm en peso a temperatura ambiente, aproximadamente 80 ppm a 300 °C y 200 ppm a 400 °C. Cuando la TSS es excedida, precipita una fase de hidruro de circonio, la cual es frágil y afecta las propiedades mecánicas de la aleación. El grado de fragilización de la aleación depende de la fracción en volumen de hidruro presente, del grado de interconexión de las plaquetas de hidruro y de su orientación con respecto a la distribución de

tensiones. El hidrógeno se redistribuye a temperaturas elevadas migrando bajo la influencia de gradientes térmicos, de concentraciones o de tensiones.

El estudio de la asimilación del hidrógeno es de gran interés por su relación con la fragilización de los componentes de aleaciones de circonio y con la capacidad de predecirla. La fragilización más grave se presenta a bajas temperaturas cuando los hidruros se encuentren orientados en dirección normal a la tensión principal (hoop stress in tubing); la segunda situación, en función del riesgo que presenta, ocurre cuando en un componente se excede la TSS, tal es el caso de los tubos de presión, que al estar sometidos a altas presiones por largo tiempo pueden llegar a la rotura diferida por hidrógeno [8].

Los mecanismos principales por los cuales se incrementa el contenido de hidrógeno en las aleaciones de circonios son [1]:

- i. Adsorción durante el proceso de corrosión normal que ocurre en soluciones acuosas a alta temperatura, mecanismo que nos compete aquí.
- ii. Por reacción de una superficie limpia (aleación de circonio sin oxidar) con hidrógeno gaseoso.
- iii. Por difusión del hidrógeno a través de una junta metálica con un metal diferente en el cual el hidrógeno tiene una actividad mayor.
- iv. Por polarización catódica del circonio en un electrolito.

2.5. Asimilación de Hidrógeno durante el proceso de corrosión

Como se viene describiendo, en la oxidación de las aleaciones de circonio se libera hidrógeno y se forma óxido sobre la superficie del componente (2.2). A medida que la capa de óxido crece, se produce la difusión de una vacancia de ion de oxígeno hacia la interfase óxido/medio acuoso, en el cual esta reacciona con una molécula de agua para formar un ion de O^{-2} con un sitio de la red cristalina y liberar dos protones (H^+), reacción Ec. (2.4)



los protones liberados son descargados por electrones provenientes de la oxidación que se produce en la interfase óxido/metal Ec. (2.5)



los electrones son conducidos hacia la interfase óxido/medio acuoso para reducir los protones,



y el ion O^{-2} de Ec. (2.4) reacciona con el catión Zr^{4+} de Ec. (2.5) para producir el óxido,



La Figura 2.1 esquematiza las reacciones descriptas.

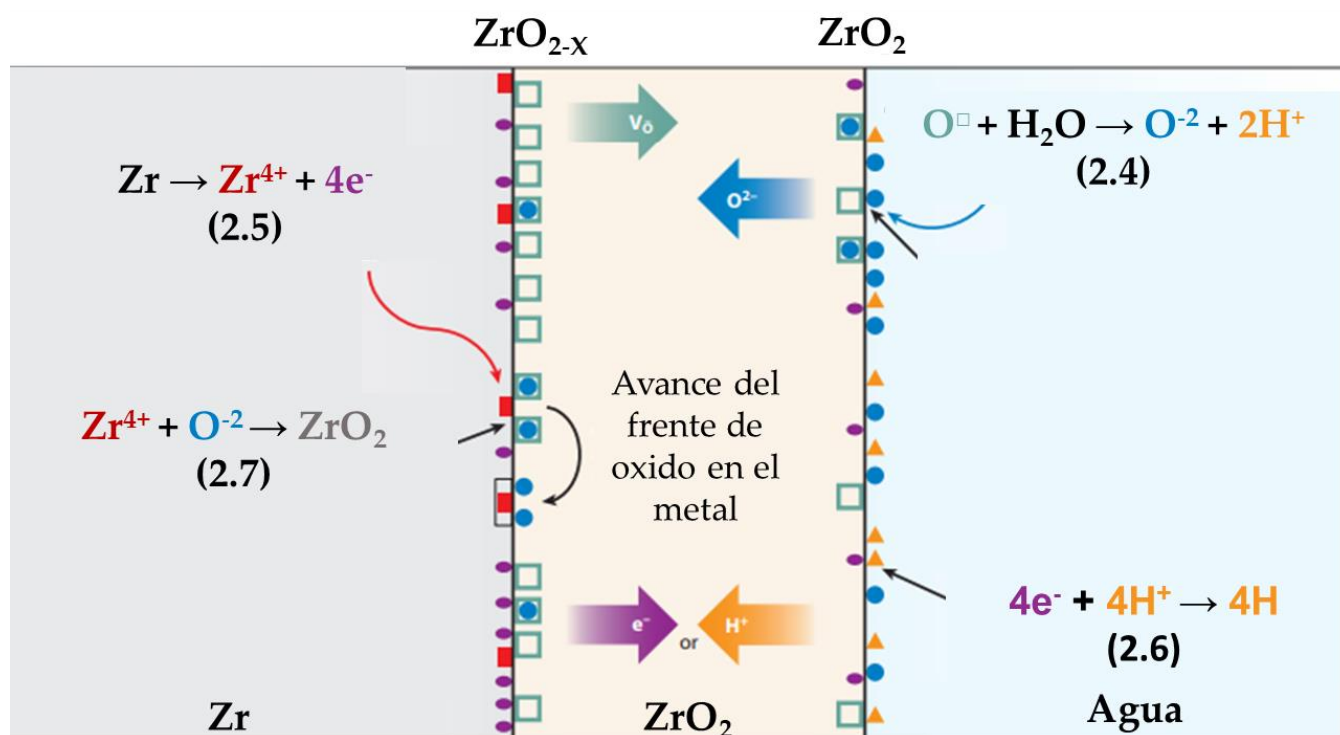


Figura 2. 1- Esquema del proceso de corrosión del Zircaloy. Modificado de [50].

El lugar donde se da la reacción Ec. (2.6) va a depender de la morfología de la capa de óxido. Algunos de los átomos de hidrógeno se recombinarán para dar moléculas de H_2 pudiendo difundir hacia el medio acuoso; y otros átomos migrarán hacia el interior de la matriz de circonio cuando esta migración sea más rápida que la reacción de combinación. De esto último, se forman

los hidruros que contribuyen a la asimilación del hidrógeno o pickup de hidrógeno por el material. El pickup de hidrógeno en el circonio no es una propiedad física particular de la aleación, sino que depende de la competencia de los procesos cinéticos de recombinación de los átomos de hidrógeno y su difusión hacia el medio acuoso como H_2 y de migración de los átomos de hidrógeno hacia el interior de la matriz [2]. El resultado final de la competencia de estos procesos varía con la temperatura y presión, el espesor y morfología del óxido, el potencial de redox del medio, la distribución del hidrógeno pre-existente de la muestra, etc.

Cox [2], menciona que establecer el mecanismo de asimilación de hidrógeno en operación a altas temperaturas analizando probetas enfriadas a temperatura ambiente resulta difícil, debido a que los hidruros no se encontrarán en el mismo lugar en el que estaban durante el proceso de corrosión antes del enfriamiento, por la alta difusividad del hidrógeno. Por lo tanto, para conocer la distribución real del hidrógeno a alta temperatura, las probetas deberían templarse rápidamente con el objeto de congelar la distribución. Por tal motivo, las conclusiones obtenidas a partir del análisis de distribución de hidruros a temperatura ambiente deben realizarse con cuidado.

Para explicar la asimilación de hidrógeno en los Zircaloy, que contienen *Fe*, *Cr* y *Ni* formando intermetálicos de segundas fases del tipo $Zr(Fe, Cr)_2$ y $Zr_2(Fe, Ni)$, el primer mecanismo propuesto por Cox [2], considera que estas partículas actúan como cátodos facilitando el flujo de electrones que reducen el protón, ya que cortocircuitan total o parcialmente el óxido. La difusión de los átomos de hidrógeno, liberados por la neutralización de los protones, puede ocurrir a través de defectos del ZrO_2 o a través de las partículas intermetálicas (o sus productos de oxidación) en el caso de que éstos sean caminos de difusión rápidos para el hidrógeno. La relación del porcentaje de asimilación de hidrógeno (pickup) con la naturaleza de los elementos en los intermetálicos precipitados, junto con la observación de la conducción de electrones localizada en estos sitios llevó, en un principio, a Cox a inferir que el hidrógeno ingresaría al metal a través de alguna propiedad del óxido formado sobre estos intermetálicos. Se sugirió que elementos como el *Fe* y el *Ni* pueden permanecer con estado de oxidación cero dentro del óxido de un intermetálico e incluso dentro del volumen de ZrO_2 , formando filamentos o encordados (*stringers*) de metales. Los cuales podrían dar cuenta, a su vez, de la elevada conductividad

eléctrica y la facilidad de ingreso de hidrógeno a través de esos sitios [1]. Este modelo de mecanismo fue mantenido por Cox hasta 1998, aproximadamente.

En sus últimas revisiones sobre el mecanismo de asimilación de hidrógeno [43], [44] y [2], Cox duda de la vía de los intermetálicos y propone como rutas de ingreso del hidrógeno a cracks⁴ o microporos presentes en el óxido. Existen trabajos [2] que sugieren la presencia de microporosidad en el ZrO_2 desde los primeros estadios de la corrosión.

Dado que el proceso de descarga de los protones Ec. (2.6) se produce sobre la interfase óxido/medio oxidante y que los electrones deben ser conducidos a través de un óxido aislante, los lugares más probables para que los electrones emerjan serán aquéllos donde el camino de conducción sea mínimo. Por ejemplo, ensayos de deposición de cobre ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$) a temperatura ambiente sobre óxidos de Zr de pre y post- transición, mostraron que ésta ocurre mayoritariamente sobre los poros y cracks del óxido y en menor proporción en zonas donde se encuentran las partículas intermetálicas [44] y [2]. Según Cox, los sitios de preferencia de los electrones serán aquellos donde los poros y cracks del óxido logren la mayor aproximación a la interfase óxido/metal; pareciendo también ser los lugares más probables para el proceso de asimilación de hidrógeno.

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

Cox [2], para promover su hipótesis de un mecanismo localizado en el fondo de los poros o cracks, analizó las cinéticas de asimilación de hidrógeno y de crecimiento de óxido para una gran cantidad de muestras, en el cual observó cinéticas similares entre sí. La similitud de estas cinéticas implica que la cinética de la adsorción de hidrógeno debería seguir la cinética del crecimiento de óxido. Para ello, Cox explica que la frecuencia con la que se presentan los poros o agrietamientos en los óxidos debería ser dependiente del espesor de óxido y de la velocidad de oxidación,

⁴ Palabra utilizada por COX en sus trabajos para referirse a las microfisuras en los óxidos.

mientras que la frecuencia en la que se presentan los intermetálicos en la interfase óxido/metal debería ser independiente del espesor de óxido y de la velocidad de oxidación.

El estudio de la cinética de la asimilación de hidrógeno ha sido muy desarrollado en las aleaciones de circonio. En los Zircalloys se ha observado pickups cercanos a 100 % para espesores de óxidos muy delgados, y este decrece a medida que el óxido aumenta su espesor en el periodo pre-transición; este último en consecuencia de que los defectos resultantes de la preparación inicial de la superficie de la muestra (si ésta fue hecha por un ataque ácido o un pulido) disminuyen en cantidad (“son reparados”) a medida que el óxido de pre-transición crece. El inicio de la post-transición o “breakdown” está marcado por el incremento de la porosidad en el óxido y por un correspondiente incremento en el pickup de hidrógeno; llegando al 100 % en muchos casos [2].

El incremento del pickup en la zona post-transición es explicada por Cox; basado en que el crecimiento de la capa de óxido implica mayor grosor y porosidad, postula que los H^+ que se descargan en el óxido y recombinan para dar H_2 en el interior de los poros aparentemente presentan dificultad para evolucionar hacia el medio acuoso; favoreciendo así el aumento de concentración de átomos de hidrógeno que luego será absorbido por la matriz [43][2]. Esta situación podría ser una combinación de la distancia mínima de difusión a través de la delgada barrera de ZrO_2 en el fondo de los poros y la creciente dificultad que implica la difusión del H_2 hacia afuera de los poros cuando la recombinación no ocurre en la interfase óxido/medio.

Cox, además de mostrar similitud entre las cinéticas de pickup y crecimiento de óxido en el periodo post-transición, en otra experiencia demuestra que la cinética del pickup decrece cuando se excede la solubilidad sólida terminal en el metal [45]. Explica, que este fenómeno es el resultado de la precipitación de hidruros en la interfase óxido/metal de los poros que penetran hasta el fondo; respaldando aún más su hipótesis de la asimilación mediante poros o cracks.

En otro trabajo [43], Cox analizó el pickup en un conjunto de muestras delgadas de Zry-2 en vapor de agua, donde en el periodo pre-transición la matriz alcanzó la TSS del hidrógeno. En su análisis, Cox encuentra que la cinética de pickup decrece cuando se supera a TSS, y que esta disminución es independiente de la cinética de oxidación decreciente durante la oxidación de pre-transición. Según Cox, los resultados encontrados indican que la adsorción de hidrógeno fue

alta en el interior de los poros para saturar con hidruros el fondo de estos e impedir la adsorción en estos sitios. Además, del trabajo observó que en la capa de óxido se desarrolló pequeños poros o cracks pese a estar en la etapa pre-transición, y que esos fueron los sitios para el ingreso el hidrógeno. Y debido a que las muestras fueron atacadas químicamente previo a la oxidación, con el fin de remover todas las partículas de $Zr_2(Fe, Ni)$, la adsorción de hidrógeno en estas muestras no puede correlacionarse a las partículas intermetálicas de *Fe* y *Ni*.

La hipótesis de que la asimilación de hidrógeno es un mecanismo muy localizado durante la corrosión sobre diferentes aleaciones de Zr es reforzada por las conclusiones del trabajo de deposición catódica de cobre [44]. Los sitios donde ocurre el proceso catódico están invariablemente localizados en cracks o poros en el óxido. Estos cracks son pequeños y son formados como resultado del desprendimiento de los intermetálicos durante el decapado ácido en sus bordes, y no están asociados con los intermetálicos en las superficies iniciales de las muestras. En ese trabajo, la mayoría de las muestras estudiadas de Zr-2.5 % Nb mostraron muy pocos sitios catódicos; quizás sea esta la causa de su menor pickup de hidrógeno.

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

2.6. Sistema Zr-H

Del diagrama de fases del sistema Zr-H presentado por [46] en 1962 se tiene: dos formas alotrópicas de Zr, αZr (hcp) y βZr (bcc); dos fases de hidruro estables, δ -hidruro (fcc) y ε -hidruro

(fct) y una fase de hidruro metaestable γ -hidruro (fct) que puede aparecer a temperaturas bajas en la región de las fases $\alpha + \delta$. A 550 °C y 37.5 % at. H hay una reacción eutectoide $\beta \rightarrow \alpha + \delta$. En 1990, Zukek y col. en su revisión [47] enuncian que se mantiene la metaestabilidad del γ -hidruro mientras que en la de 2000 [48] proponen una reacción peritectoide $\alpha + \delta \leftrightarrow \gamma$ a aproximadamente 286 °C y composición de la fase γ -hidruro de 50 % at. H (Figura 2.2). Otros autores [49] informan haber observado una transformación reversible $\alpha + \delta \leftrightarrow \gamma$ a aproximadamente 180 °C en Zr2.5 % Nb de tubos de presión CANDU. No obstante, las condiciones en las que se forma la fase γ -hidruro aún están en discusión [50], [51] y [52]. Como concluyen en [51], la literatura indica que la fase γ -hidruro es una fase de equilibrio en Zr de alta pureza y en algunas aleaciones de Zr-Nb; mientras que en Zr de menor pureza y en aleaciones con estabilizantes de la fase α Zr (como el Zry-4) se favorece la existencia de la fase δ -hidruro. Por lo tanto, actualmente se acepta que, en las condiciones de operación de los reactores, para Zry-4, el hidruro que está principalmente presente es el δ [50] y [53].

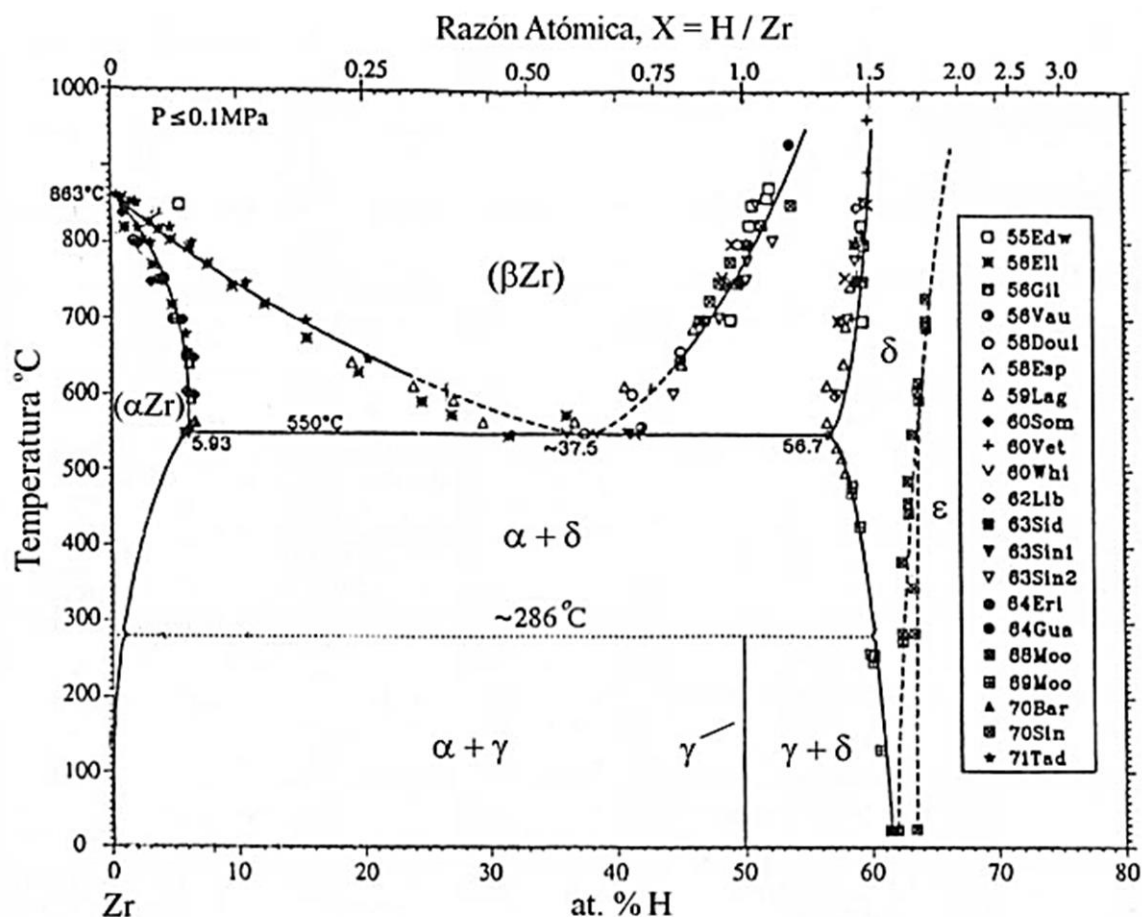


Figura 2. 2 - Diagrama de Fases Zr-H [48].

La solubilidad solida terminal (TSS) de hidrógeno en Zr puro para el solvus $\alpha / \alpha + \delta$ para el rango de temperaturas entre 286 y 550 °C, según [57] es:

$$C_{TSS}^{\alpha / \alpha + \delta} (ppm) = 1.61 \times 10^5 \exp(-37400/RT) \quad (2.8)$$

con R en unidades de J/mol.K. Para el solvus $\alpha / \alpha + \gamma$ a temperaturas menores a 250 °C, la curva de TSS de H en Zr de alta pureza [58], se ajusta con:

$$C_{TSS}^{\alpha / \alpha + \gamma} (ppm) = 3.43 \times 10^4 \exp(-32200/RT) \quad (2.9)$$

En el rango de temperaturas entre 157 y 550 °C, se ha reportado una dependencia de la concentración con la temperatura, expresada en % en peso de H [48], del tipo:

$$C_{TSS}^{Zr} (ppm) = 16.075 \exp(-38040/RT) \quad (2.10)$$

con R en unidades de J/mol.K.

Para el caso de Zry-4, existen propuestas en el rango entre 100 y 500 °C obtenidas mediante dilatometría. Las expresiones presentadas en [55] y [56] respectivamente, concuerdan satisfactoriamente:

$$C_{TSS}^{Zry-4} (ppm) = 9.3044 \exp(-35928/RT) \quad (2.11)$$

$$C_{TSS}^{Zry-4} (ppm) = 9.0314 \exp(-36265/RT) \quad (2.12)$$

con R en unidades de J/mol.K.

Si a la temperatura del material, la concentración de H es mayor al límite de TSS se produce la precipitación de una fase de hidruro; y dependiendo del proceso en el que se forme se definirá su morfología. Si el hidruro se genera por precipitación de una brusca disminución de temperatura, la fase aparece distribuida de manera transgranular e intergranular; mientras que, si es formada por difusión, la nucleación y crecimiento se da en los bordes de grano. El

crecimiento de este último es de forma de plaquetas para la fase δ -hidruro o forma de agujillas para la fase γ -hidruro [59].

La orientación de los precipitados dependerá fuertemente de la textura del material, la cual favorece ciertos alineamientos. En el caso que el material se halle sometido a tensiones externas, la textura y el estado de tensiones resultante (aplicado y residual) competirán en cuanto a la orientación de estos [60].

2.7.Sobrecarga de Hidrógeno durante la corrosión de Zry-4

Tal se describe anteriormente, las aleaciones de circonio durante la corrosión en agua, gas o solución acuosa como el LiOH, pueden absorber hidrógeno en cantidades superiores a los esperados de un análisis de difusión en términos de la solubilidad sólida terminal del hidrógeno en la fase αZr [1], [37], [61] y [62]. Este fenómeno es conocido como sobrecarga de hidrógeno y se relaciona con la sobresaturación de hidrógeno en la fase αZr [62].

La teoría de difusión indica que la concentración de hidrógeno incrementa en función del tiempo hasta alcanzar la TSS del hidrógeno en la interfase óxido/metal, y en consecuencia se debería formar una capa de hidruro sólido (hydride Surface film) en esta zona. Y el avance de la hidruración solo se puede dar en el crecimiento de esta capa de hidruro dentro de la matriz αZr . En la práctica, este fenómeno no se presenta en los Zircalloys durante la corrosión a altas temperaturas, pero si se observa en la matriz diferentes distribuciones de hidruros. La distribución de estos hidruros dependerá del espesor de la muestra, del flujo de ingreso de hidrógeno y de los ciclos de ensayo que se realiza al material [1], [8], [62] y [63]. A temperatura ambiente, se han observado hidruros uniformemente distribuidos en todo el espesor de la muestra, y aglomeraciones cerca de la interfase óxido/metal que decrecen en densidad hacia el centro de la muestra.

En [62], Marino explica la sobrecarga de hidrógeno mediante un modelo matemático de difusión. En el cual considera un sistema bifásico de una aleación αZr saturada con hidrógeno a una temperatura T , con precipitación de hidruros dentro de la matriz y sometido a un flujo constante de ingreso de hidrógeno (J_0). Para el cálculo del perfil de concentración de hidrógeno

en la fase αZr durante la corrosión, Marino, asume que la fase αZr puede sobresaturarse con hidrógeno en presencia de hidruros, que la fase hidruro no interfiere con el flujo y que su crecimiento no está controlado por difusión. Estos cálculos teóricos, lo aplica en unas muestras ensayadas por Murgatroyd y Winton [61], muestras de tubos de presión de Zry-2 de 5 mm de espesor autoclaveados en una solución de 32 g/l⁵ de LiOH a 300 °C durante 906 horas. Para este ensayo, Marino calcula el flujo de ingreso de hidrógeno en estado estacionario y obtiene un valor de $J_0 = 2.7 \times 10^{-10} \text{ g}_\text{H} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g}_\text{H} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Y con este modelo, demuestra que, para obtener una capa de hidruro sólido en la superficie de las muestras, se necesitan flujos de entrada de hidrógeno 70 veces más elevados que el calculado para esos ensayos de autoclaveado en LiOH a 300 °C.

Por otro lado, Marino demuestra que, si bien no es posible la formación de una capa de hidruro debido los flujos bajos obtenidos, es factible la presencia de aglomerados cerca de la interfase óxido/metal. Para ello realiza un análisis y plantea una relación R denominada *degree of layering*, el cual relaciona la cantidad de hidruros presente en la zona cercana a la superficie de la muestra y la cantidad de hidruros en el centro del aglomerado de hidruros; y esta relación lo iguala al cociente entre la sobresaturación de hidrógeno en la superficie $(C_s - C_{eq})$ y en el centro de la muestra $(C_{x=0} - C_{eq})$, ambas medidas en el estado estacionario.

$$R = \frac{(C_s - C_{eq})}{(C_{x=0} - C_{eq})} = \cosh\left(\frac{\alpha, l}{D^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (2.13)$$

A su vez, R depende del semiespesor de las muestras (l), de un parámetro (α) relacionado con el crecimiento de la fase hidruro (entre 0.01 y 0.05 [62], Figura 2.3) y del coeficiente de difusión del hidrógeno (D). Según la Ec. (2.13) el *degree of layering* resulta independiente del flujo de hidrógeno (J_0). Para un valor constante de α se observa que la presencia de aglomeraciones de hidruros cerca de la superficie (R), aumenta exponencialmente l (Figura 2.3).

⁵ 32 g/l equivale a 1.3 M de LiOH (anhidro).

Además de analizar el flujo en las muestras de Zry-2, $l = 0.025$ cm corroídas en LiOH a 300 °C), Marino también analizó las micrografías ópticas de la distribución de hidruros en la interfase óxido/metal y en el centro de las muestras; y estimo un valor de $R \cong 10$ que determina un valor de $\alpha \cong 0.014$ aplicando la Ec. (2.13). Para este α , la Figura 2.4 indica que el *degree of layering* será despreciable en muestras delgadas (menores que 0.1 cm) y más importante en muestras con mayor semiespesor.

Por otra parte, en [61], presentan la diferencia de concentración de hidrógeno entre la superficie y el centro (ΔC) como: $\Delta C = J_0 \cdot l/D$, donde también se aprecia que para J_0 constante, la aglomeración de hidruros aumenta con el semiespesor de las muestras. Este análisis es un caso particular de la solución general presentada por Marino.

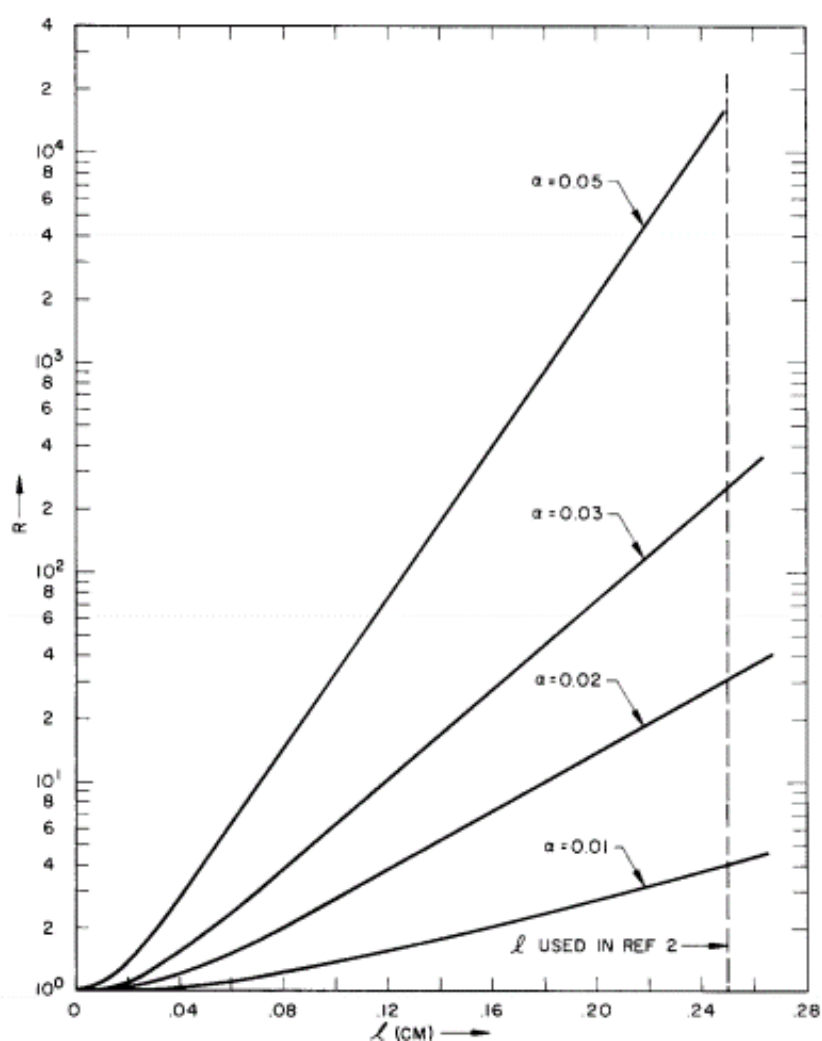


Figura 2. 3 - *Degree of layering* versus el semiespesor.

Otros autores han relacionado la presencia de aglomerados de hidruros o distribución homogénea de hidruros con el flujo de entrada de hidrógeno a partir de observaciones metalográficas de la distribución de hidruros [63]. En [8], se presenta un análisis de diferentes trabajos cuyos ensayos fueron realizados en condiciones similares de muestras de Zry-2 y Zry-4 corroídas en solución de LiOH. En su análisis calcula el flujo de ingreso de hidrógeno expresada en g/cm²., con la siguiente ecuación:

$$J_0 = \frac{[H] \cdot \delta_{zry-4} \cdot e}{2 \cdot (1 \times 10^6 \cdot t)} \quad (2.14)$$

siendo $[H]$ la concentración de hidrógeno en la muestra, expresada en ppm; δ_{zry-4} la densidad del Zry-4 en g/cm³; e el espesor de la muestra en cm; y t el tiempo de autoclaveado en segundos. Con los resultados, presenta una tabla indicando el tipo de material, el espesor de la muestra, la concentración final de hidrógeno, la temperatura del ensayo, la concentración de LiOH y los flujos de hidrógeno. Con los valores calculados, los representa sobre un gráfico de [63] donde ya persistían valores de flujo para muestras de Zry-2 hidruradas en soluciones de LiOH, sin ciclado térmico, hasta contenidos de hidrógeno superiores a la TSS a la temperatura del ensayo.

En la Figura 2.4, se muestra el grafico presentado en [8], donde se presenta los valores de J_0 en función de la temperatura. En el gráfico también se observa un límite inferior y superior para los J_0 , dónde aquellos valores de J_0 menores al límite inferior producen sobrecarga de hidrógeno con precipitación uniforme de hidruros y para J_0 superiores al límite superior se observa una capa de hidruro sólida en la interfase óxido/metal. Si los J_0 se encuentran entre los límites se presentan aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal.

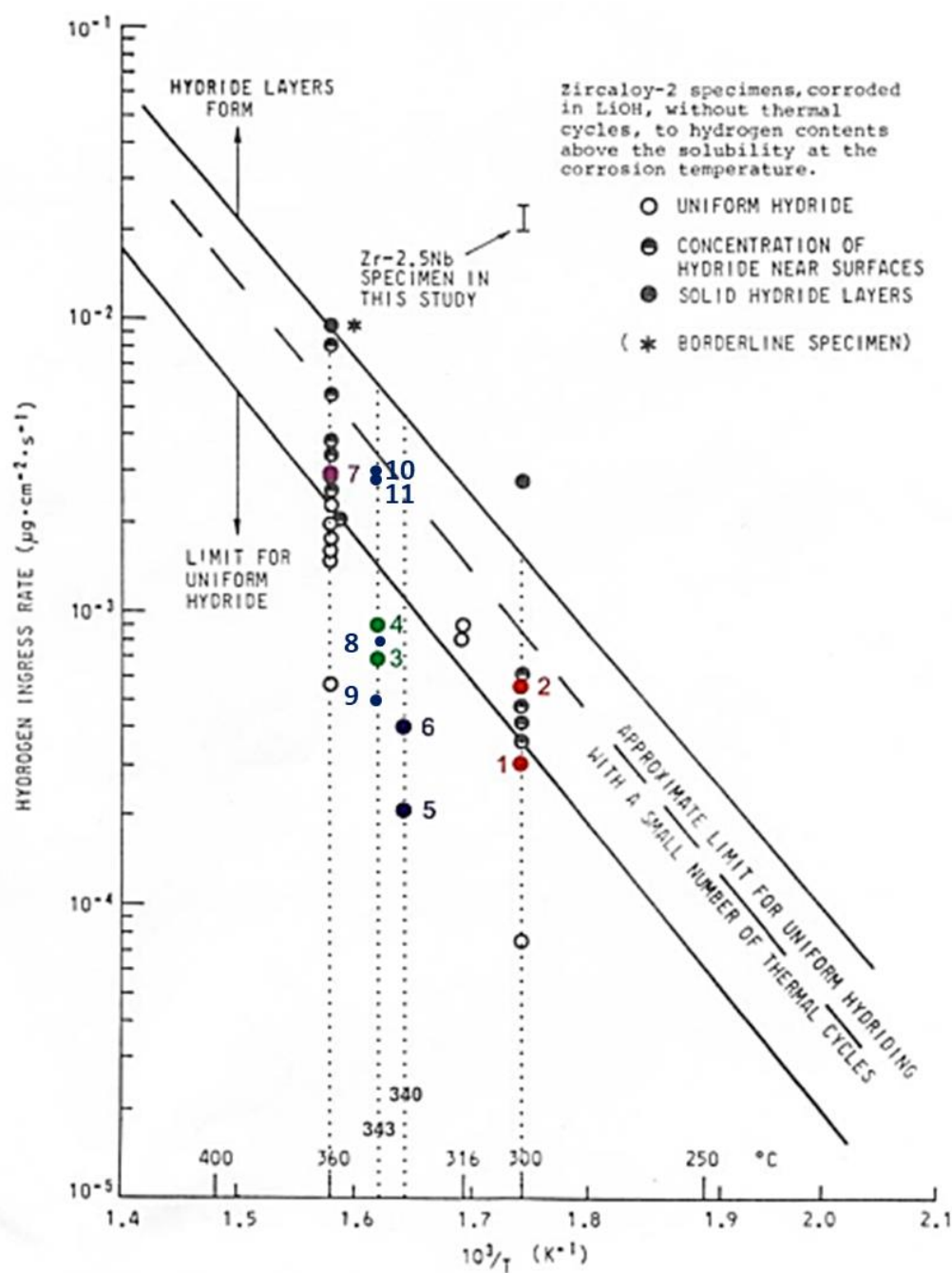


Figura 2. 4 - Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales [8].

Del gráfico se observa que los valores de J_0 correspondientes a los puntos 2, 7, 10 y 11 se encuentran en la zona en la cual es importante el *layering*. Estos análisis concuerdan con las observaciones experimentales de [37], [61] y [8].

En función del gráfico y de la tabla de [8], se deduce que para las muestras a mayor concentración de LiOH producen mayor *layering*, eso se observa en [61] con las micrografías

(punto 1 y 2 en la Figura 2.4). Además, para estas muestras [61], Marino había calculado un flujo bajo de $2.7 \times 10^{-4} \mu\text{gH}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ pero demostró que se podía esperar la presencia de aglomerados cerca de la interfase óxido/metál, y observando la Figura 2.4, los puntos 1 y 2 presentan un importante *layering*. Otra observación importante, de los puntos 3 - 4 y 5 - 6 (muestras del mismo material Zry-4, corroídas en 1M de LiOH, pero con diferente espesor, las muestras con mayor espesor 5 y 6 (1.1 mm) poseen una distribución de hidruros más homogénea que las de menor espesor 3 y 4 (0.2 mm).

Otro de los factores que influyen en la distribución de los hidruros, es la cantidad de ciclos de ensayos; en [6], [8], [37], [38], y [61] demostraron experimentalmente que a medida que las muestras poseen más ciclos de autoclaveado la presencia de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metál disminuye. En [61], presentan tres muestras con pickup total de 550, 590 y 510 ppm obtenidas en 1, 3 y 9 ciclos de ensayo respectivamente. La muestra con 9 ciclos de ensayo, además de presentar menor pickup, presenta una distribución más uniforme de hidruros; en cada ciclo de ensayo la muestra absorbió aproximadamente 60 ppm. Estos autores mencionan que es posible evitar la formación de aglomerados de hidruros, si en cada ciclo de autoclaveado se absorbe una cantidad de hidrógeno menor que la solubilidad sólida terminal a la temperatura de trabajo.

Para los ensayos realizados en [61] a 300 °C, en el cual se obtuvieron una distribución uniforme de los hidruros, se observa que las 60 ppm de hidrógeno absorbido en cada ciclo es menor que la solubilidad sólida terminal del hidrógeno, $C_{TSS}^{\text{Zry-4}} = 71 \text{ ppm}$, este último calculado mediante la ecuación de Kearns [57], valido para Zry-2 y Zry-4 para $T < 550 \text{ °C}$:

$$C_{TSS}^{\text{Zry-4}} = 9.9 \times 10^4 e\left(-\frac{8250}{RT}\right) \quad (2.15)$$

donde R es la constante universal de los gases expresada en cal / mol . K.

En [37], se presenta dos muestras de 0.5 mm de espesor autoclaveadas en 0.3 M de LiOH 0.3M a 360 °C, ambas con un pickup total de aproximadamente 530 ppm; una de las muestras posee en 1 ciclo de 19 h y la otra, 3 ciclos de 6 h cada uno. La muestra con 1 ciclo presenta aglomerados de hidruros cerca de la interfase óxido/metál, observado mediante MO en [37] y en el punto 7, Figura 2.4, analizado en [8]; y la muestra con 3 ciclos presentó aglomerados de

hidruros uniformes en toda la muestra, también observado por MO en [37]. Para este último se estima un pickup por ciclo de 177 ppm, pickup mayor a $C_{TSS}^{Zry-4} 140 \text{ ppm}$, para 360 °C con Ec. (2.15).

En [8], se presentan muestras de Zry-4, de 0.5 mm de espesor, autoclaveadas en LiOH 1M a 343 °C. Para estas muestras, se presentan los cálculos del flujo y las distribuciones de hidruros mediante MO. Dos muestras con 2 ciclos de ensayo presentan pickup de 142 y 231 ppm; la muestra con 142 ppm presenta *layering* en sus micrografías y flujos mayores a $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$; y la muestra con 231 ppm presenta distribución homogénea de hidruros sin presencia de *layering*, con flujos menores a $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$; en ambos casos los flujos coinciden con las micrografías. Para este caso el autor menciona que la muestra con 231 ppm posee 5 ensayos previos de corrosión en el régimen de pre-transición con bajos valores de pickup, “Durante estos 5 ciclos la corrosión en agua provocó la precipitación de pocos hidruros distribuidos en todo el volumen de la muestra y la formación de una capa de óxido protector”, este proceso previo hizo que los flujos en los dos ciclos sean bajos y se evite el *layering*. De las otras muestras de [8] se observa, las muestras con mayor cantidad de pickup presentan mayor proporción de hidruros distribuidos en sus micrografías. De los flujos presentados, gran parte de las muestras presentan flujos mayores a $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$ (umbral mínimo para la presencia de *layering*, Figura 2.4) y esto se corrobora con las micrografías presentadas.

Además de la adsorción de hidrógeno por efecto de la corrosión, existe otros procesos que incrementan la cantidad de hidrógeno en el material, reduciendo así la TSS. Entre ellos la soldadura, el conformado mecánico, tratamientos térmicos, tensiones aplicadas, concentración de defectos generados por radiación, etc. [59], [64] y [65]. Esto indica que previo a la asimilación de hidrógeno durante la corrosión, el material ya contiene una concentración de hidrógeno (el cual coincide con los informes de la sección 1.2.1, [H] 20 ppm) y por ende el tubo ingresa al reactor con una solubilidad reducida.

En base a lo descripto en este capítulo, se resume que cuantificar el espesor de óxido formado y estimar la cantidad de hidrógeno incorporado, daría una lectura aproximada del estado actual de los componentes, en este caso del tubo de refrigeración. Esto permitiría anticiparse a cualquier falla del material.

Capítulo 3 – Procedimiento experimental

3.1. Diseño y fabricación de patrones

Las muestras se obtuvieron de un tubo central de Zry-4 utilizados en el canal refrigerante (sección 1.2.1) de la central nuclear Atucha I, de 1.7 mm de espesor y 108.2 mm de diámetro interno, Figura 3.1. La composición química e impurezas del tubo se muestran en la Tabla 3.1 y Tabla 3.2, respectivamente. Los aleantes mostrados corresponden a las especificaciones de la norma [29], los cuales fueron medidos por el Laboratorio *CORPORACION ABS*; y las concentraciones de *H* y *O* fueron medidos por el LECO (sección 3.5.3).

Aleantes	Sn	Fe	Cr	Ni	Nb
% peso	< 0.01	0.15	0.08	0.01	< 0.01

Tabla 3. 1 – Composición química del tubo central del canal refrigerante de la central Atucha I.

Impurezas	Al	B	Cd	C	Co	Cu	Hf	H	Mg	Mn	Mo	N	O	Si	W	Ti	U
ppm en peso	< 100	*	< 100	100	< 100	< 100	*	5	< 100	< 100	< 100	*	1800	< 100	< 100	< 100	*

Tabla 3. 2 – Impurezas del tubo central del canal refrigerante de la central Atucha I. *Impurezas no medidas.

Del tubo se cortaron dos secciones circunferenciales “aros”, una de 20 mm y otra de 30 mm de alto (Figura 3.1). Del primer aro se cortaron 17 muestras de 16.8 mm de ancho a las cuales se les realizó un agujero de 2 mm de diámetro para poder colgarlas en la autoclave; a estas se las clasificó como “muestras chicas” y cada una se identificó como M_{1-2} , M_{3-4} , M_{5-6} ; ..., M_{33-34} (Figura 3.2). Del segundo aro se cortaron 8 muestras de 42 mm de ancho con un agujero de 2 mm de diámetro; se las clasificó como “muestras grandes” y se las identificó como M_{G1-2} , M_{G3-4} , M_{G5-6} ; ..., M_{G15-16} (Figura 3.2).

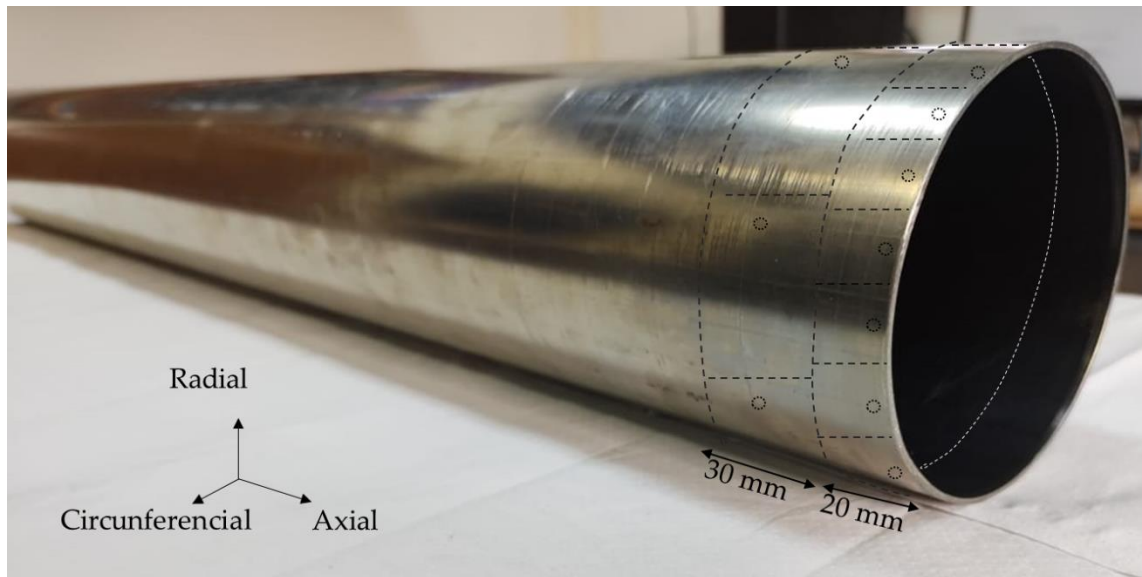


Figura 3. 1 - Tubo central del canal de refrigeración de la central nuclear Atucha I, Zry-4.

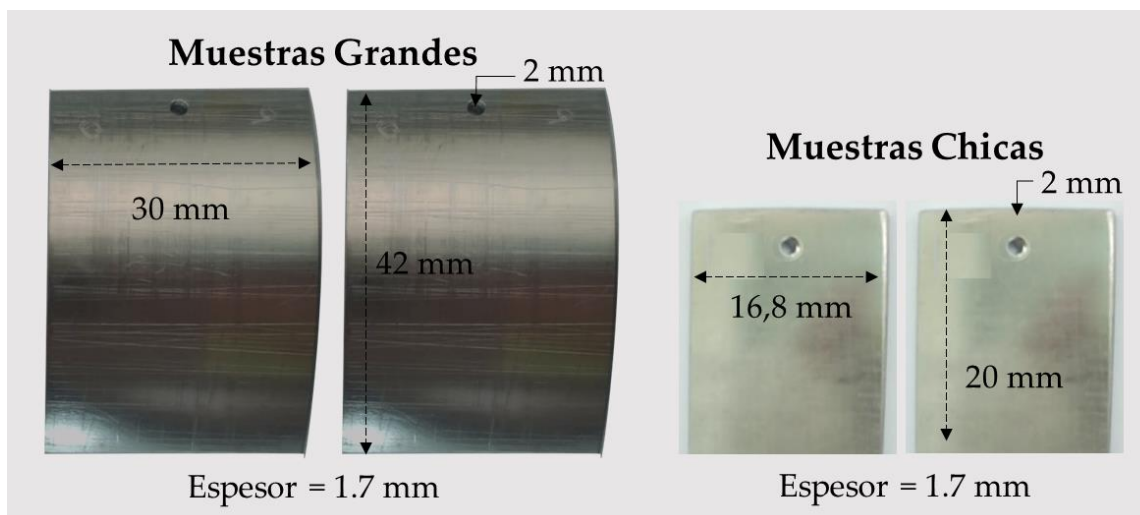


Figura 3. 2 - Corte de muestras grandes y chicas para autoclavar.

Para ensayar las 25 muestras y que estas tengan diferentes tiempos de corrosión, se procedió a realizar ensayos de 70 horas de corrosión. En los primeros ensayos se autoclavearon un par de muestras con el objeto de verificar las condiciones y observar los resultados; posterior al 4to ensayo, se autoclavearon el total de las muestras. En la Tabla 4.1 y 4.2 se observa los ciclos totales de cada muestras ("C"), el número de ensayo y el número total de horas.

3.2. Ensayos de corrosión en LiOH 0.3 M en autoclave

3.2.1. Equipamiento: Autoclave

Para la corrosión acelerada se utilizó una autoclave estática con un recipiente a presión de aproximadamente 3.8 litros (1 galón) de capacidad de la Div. Química de Reactores, Dto. Química y Procesos en Instalaciones Nucleares, Gerencia Química. La autoclave es de marca *Engineers* del año 1987, modelo *E88*, serie *10454-1*, 3.5 kW, 220 V y 50 Hz. La autoclave se constituye por el recipiente a presión, tapa, válvula de venteo, válvula de seguridad, manómetro y un tubo termométrico para introducir las termocuplas con las que se mide la temperatura interior, el orificio del tubo termométrico se encuentra sobre la tapa. La autoclave es de acero inoxidable 316L, lleva un sello metálico y 10 bulones (Figura 3.3). Además, se utilizó un controlador tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo) marca *Yokogawa* modelo *UT32A* (Figura 3.4), encargado de controlar la alimentación de la autoclave durante la rampa de calentamiento y mantener la temperatura de ensayo; para lograr esto recibe los datos desde una termocupla. Los valores de temperatura durante el ensayo se almacenan en un registrador marca *Yokogawa* modelo *DX1012* (Figura 3.4), los datos se guardan cada 10 segundos. El equipo además cuenta con una pantalla dónde se gráfica la temperatura en función del tiempo y, al igual que el controlador, se conecta mediante una termocupla con la autoclave. Las termocuplas utilizadas son del tipo J (hierro/constantán) y K (cromel/alumel). La del tipo K se conecta al controlador, y la del tipo J al registrador.

Los valores de temperatura registrados, luego de cada ensayo, son procesados para así graficar la corrida y calcular: la temperatura promedio, el desvío estándar, la temperatura máxima y mínima (sección 4.2).



Figura 3. 3 – Autoclave estática marca Engineers.



Figura 3. 4 – Controlador y registrador marca Yokogawa.

3.2.2. Preparación de muestras y solución acuosa

Una vez cortadas e identificadas las muestras, se tomaron las medidas de sus dimensiones con un calibre de precisión 0.05 mm y se determinó su masa inicial (m_i) con una balanza analítica *Mettler AE240* con una precisión de 1×10^{-5} g. Luego se lavaron con agua desionizada, secaron con acetona y se guardaron en un desecador al vacío durante un día.

Debido a la solución agresiva utilizada (LiOH), para preservar las paredes de la autoclave, las muestras se cuelgan de ganchos sobre un porta muestras de acero inoxidable (Figura 3.5a) y se colocan dentro de un recipiente denominado liner (Figura 3.5b). Por lo tanto, el liner es el que contiene la solución oxidante y se lo introduce dentro del recipiente a presión de la autoclave; el recipiente a presión a su vez contiene agua para facilitar la transferencia térmica, y también proteger a la misma ante desbordes de la solución alcalina facilitando la dilución del LiOH.

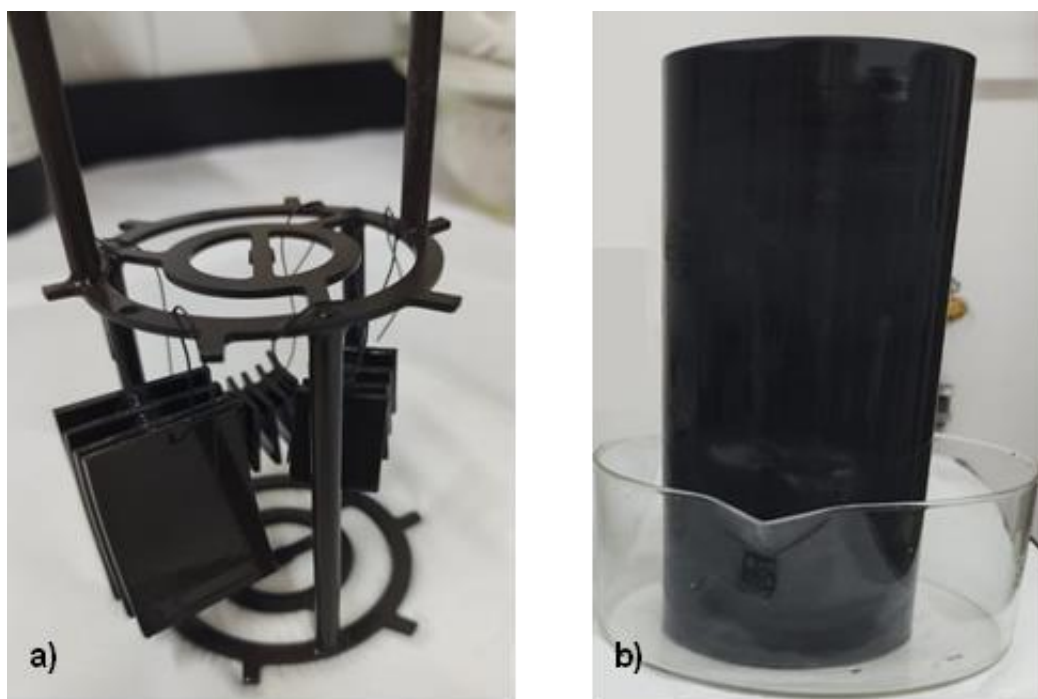


Figura 3. 5 – a) Armado de muestras sobre estructura de acero inoxidable. b)Liner.

El agua utilizada para la preparación de la solución y el que va entre el liner y recipiente de presión, se obtiene de un purificador *Merck-Millipore* modelo *Simplicity UV* serie *F3HA98263*. Del purificador se obtiene agua desionizada con 18.2 M Ω .cm de resistividad específica, y libre de impurezas orgánicas debido a irradiación con luz ultravioleta dentro equipo. Con el propósito de

lograr la corrosión acelerada de las muestras, los ensayos se realizaron en solución de LiOH 0.3M, y luego de realizar los cálculos que contemplan el aumento de volumen por dilatación del agua a la temperatura de trabajo ($V_{343^{\circ}\text{C}} \sim 1.68 V_{20^{\circ}\text{C}}$). La solución utilizada contiene 12.51 ± 0.05 g de monohidrato de LiOH, 0.5 ml de hidracina y se lo lleva a volumen en un matraz de 1000 ml. Para la medición del monohidrato se utilizó una balanza analítica *AND modelo ER-182* con una precisión de 1×10^{-4} g. El agua que va dentro del recipiente de presión contiene 0.1 ml de hidracina y 400 ml de agua. La hidracina se utiliza con el objeto de eliminar el oxígeno restante dentro de la autoclave, de manera tal que el óxido producido sobre las muestras sea sólo de la solución. El volumen total utilizado es 1400 ml.

3.3. Puesta a punto y procedimiento de la técnica de autoclaveado de muestras de Zry-4 en LiOH

El procedimiento para realizar ensayos de corrosión a altas temperaturas depende directamente de las características de cada autoclave. Antes de comenzar los ensayos se hicieron pruebas de estanqueidad en la autoclave con agua desionizada. Una vez puesta a punto la autoclave y solucionados algunos problemas de pérdidas, se prosiguió con el siguiente procedimiento.

Las muestras se retiran del desecador y se cuelgan del porta muestras utilizando alambres de acero inoxidable 316L (Figura 3.5a); una vez armada la estructura se coloca dentro del liner (Figura 3.5b). El liner se introduce dentro del recipiente a presión de la autoclave; dentro del cual previamente se vertió los 400 ml de agua (Figura 3.6). Luego se agrega la solución de LiOH dentro del liner y se cierra la autoclave.

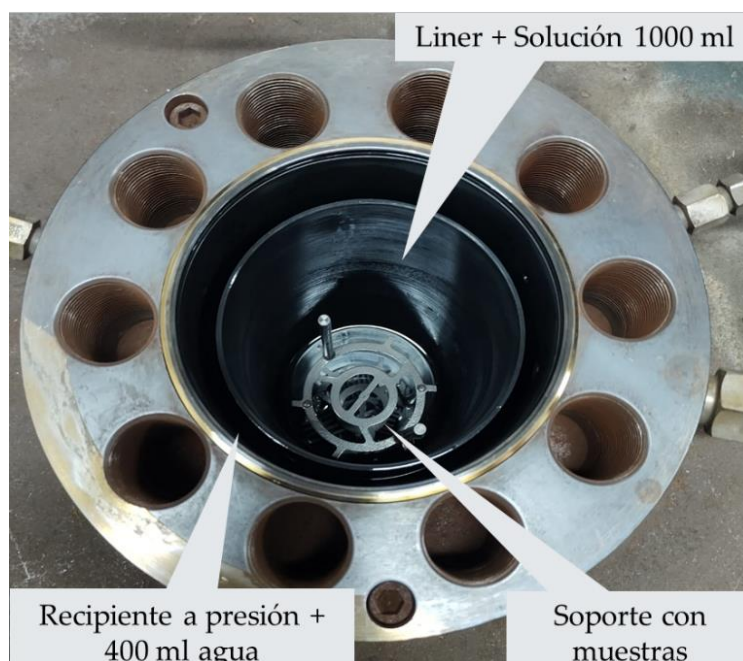


Figura 3. 6 - Armado de la autoclave con muestras y liner incorporado.

Para el cierre de la autoclave se colocan los bulones y se los fija con un torquímetro. Se realiza el vacío para eliminar los gases existentes y se enciende el sistema de calentamiento, controlador y registrador. La primera temperatura en la rampa de calentamiento es $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, se mantiene esta temperatura por 1 hora para que la hidracina reaccione con el oxígeno eliminándolo. Luego se eleva la temperatura hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y también se mantiene el sistema por 1 hora para eliminar la hidracina remanente. Luego de transcurrido este tiempo, se abre la válvula de venteo con el fin de expulsar el oxígeno remanente luego de la acción de la hidracina; en esta acción también se elimina el nitrógeno. Finalmente, se programa la temperatura de ensayo de $343\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con el sistema de calentamiento y control se logra una temperatura en el rango $343 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$; a la presión de equilibrio *aproximadamente* 150 atm. Una vez cumplido el tiempo estipulado de ensayo que fue de 70 h, se apaga la autoclave y se abre al día siguiente. Se hicieron un total de 9 autoclaveados con el procedimiento descripto.

Al finalizar cada ciclo, las probetas se enjuagaron nuevamente con agua desionizada y se secaron con acetona, se guardaron en un desecador al vacío durante un día y finalmente se pesaron para determinar su masa final (m_f). Posteriormente se calculó el incremento de masa por unidad de área debido a la oxidación que tuvo lugar en cada ciclo i , (sección 2.2). Considerando

el tiempo de corrosión de cada autoclaveado (70 horas) en solución de LiOH 0.3 M, la cinética de corrosión del Zry-4 es lineal a partir del primer ensayo, la velocidad de corrosión de cada paso de autoclaveado, se obtuvo mediante la fórmula:

$$V_{corr,i} = \frac{\Delta w_i}{t_i} \quad (3.1)$$

Siendo $\Delta w_i = \frac{\Delta m_i}{A_p}$ Ec. 2.2, y A_p el área de la muestra calculada como:

$$A_p = 2 * x * y + 2 * e * x + 2 * e * y - 2\pi + 4 * \pi * e \quad (3.2)$$

De las 17 muestras chicas y 8 grandes cortadas, se autoclavearon 16 muestras chicas y 7 grandes, quedando 1 blanco sin corroer de cada tamaño. Las muestras chicas se agruparon en 8 pares de autoclaveados (ambas muestras de un mismo par acumularon la misma cantidad de ciclos): una de las muestras de cada par se utilizó para la caracterización y la otra muestra quedo como patrón de medición de óxido para CI. Las muestras grandes únicamente se utilizaron como patrón de medición. Se realizaron entre 1 ciclo (70 h) y 8 ciclos de autoclaveado (560 h) por muestra.

3.4. Preparación de muestras autoclaveadas

Los ensayos destructivos (caracterización metalográfica, DRX y medición de hidrógeno y oxígeno) se realizaron sobre las 8 muestras chicas (una muestra de cada par mencionado en 3.3); mientras que las pesadas y medición por CI se realizaron en todas las muestras autoclaveadas.

3.4.1 Para caracterización mediante MO y MEB

Debido al tamaño de las muestras, para mejorar la manipulación, se incluyeron con acrílico autocurable líquido (monómero) y acrílico autocurable sólido (polímero) VAICEL Vaicril S.A (Figura 3.7). Esta inclusión se utilizó para el microscopio óptico. Para el microscopio electrónico de barrido las muestras fueron cortadas, de manera tal que se pueda observar diferentes planos

del tubo. Luego se incluyó en resina fenólica con carga de carbono termoendurecible conductora PolyFast (Figura 3.8). Las caras de observación en las muestras son las perpendiculares a las direcciones mostradas en el tubo.

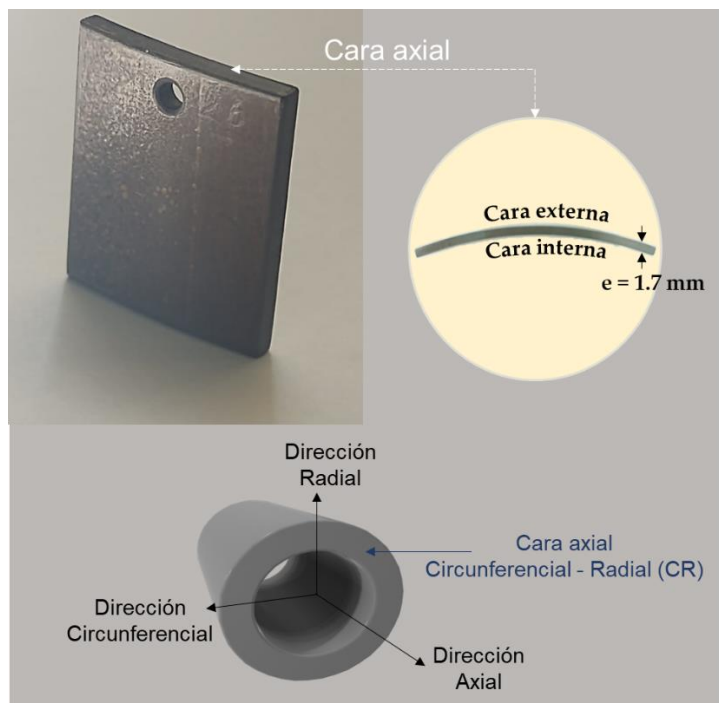


Figura 3.7 - Plano o cara axial de la muestra incluida con acrílico para MO.

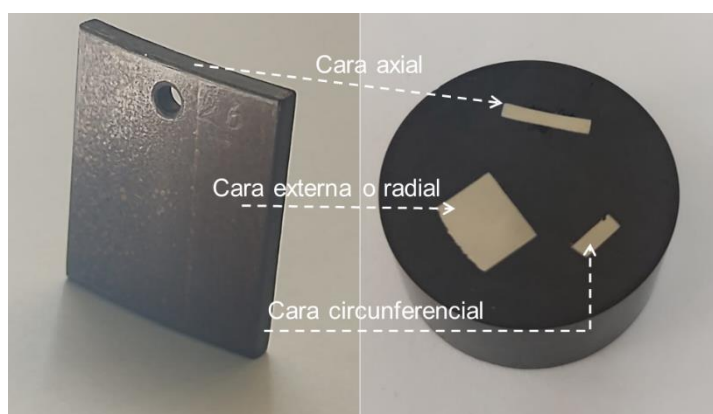


Figura 3.8 - Esquema de los cortes realizados sobre la muestra para la inclusión en resina conductora para MEB.

Para la medición de espesor de óxido medido en MO, únicamente se realizó un pulido mecánico. Se utilizaron papeles de carburo de silicio al agua desde granulometría 220 hasta 1200.

Para observar la distribución de hidruros y la microestructura, las muestras fueron pulidas mecánica y químicamente en función del requerimiento:

i. Revelado de microestructura

- El ataque mecánico se realizó con papeles de carburo de silicio al agua desde granulometría 220 hasta 1200.
- El ataque químico se realizó frotando la muestra con un hisopo de algodón previamente sumergido en una solución de 50% de agua destilada, 47% de HNO_3 y 3% de HF.

ii. Revelado de hidruros

- El pulido mecánico se realizó con papeles de carburo de silicio al agua desde granulometría 220 hasta 1200.
- El pulido químico se realizó frotando la muestra con hisopo de algodón previamente sumergido en una solución de 25 ml de ácido láctico, 25 ml de HNO_3 y 4 gotas de HF.

3.4.2 Para medición del contenido de Hidrógeno y Oxígeno

Para la medición del H es necesario que las muestras estén libres de óxido en todas las caras y como mínimo se requiere 4 cortes por muestra. Por lo tanto, se procedió a: 1) cortar la muestra, 2) eliminar las zonas que contengan agujeros, 3) eliminar la capa de óxido crecida en todas las caras de la muestra. Según el esquema de la Figura 3.9 se cortaron 4 secciones por muestra con pesos entre 0.01 y 0.03 g para muestras autoclaveadas y de 0.5 g, aproximadamente, para muestras sin autoclavar. El óxido se eliminó mediante desbaste con papeles de carburo de silicio al agua con granulometría 220 y 320. Para la cuantificación del oxígeno únicamente se utilizó la muestra “blanco”, es decir, la muestra sin autoclavar. Para ello se cortaron 4 secciones con pesos entre 0.12 y 0.18 g. Una vez pesadas las secciones cortadas, tanto para la medición de H como O, se realizó el siguiente procedimiento para una correcta cuantificación: 1) doble lavado con acetona, 2) secar con pistola de aire caliente, sin alcohol, 3) guardar en papel aluminio, 4) dejar en el desecador.

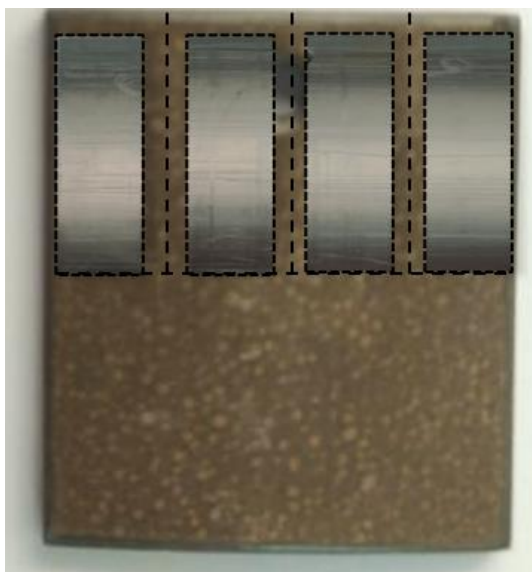


Figura 3. 9 - Esquema de corte para obtener 4 secciones por muestra para medición de hidrógeno y oxígeno.

3.4.3 Para ensayos de difracción de rayos x (DRX)

Para el análisis de DRX con el fin de determinar las fases presentes, es necesario que una de las caras de la muestra esté libre de óxido. En comparación con la medición del H, en este caso no hay limitante en el tamaño o peso de la muestra. El corte y la eliminación del óxido se realizó de la misma manera que para el H. En la Figura 3.10 se observa el esquema de corte.

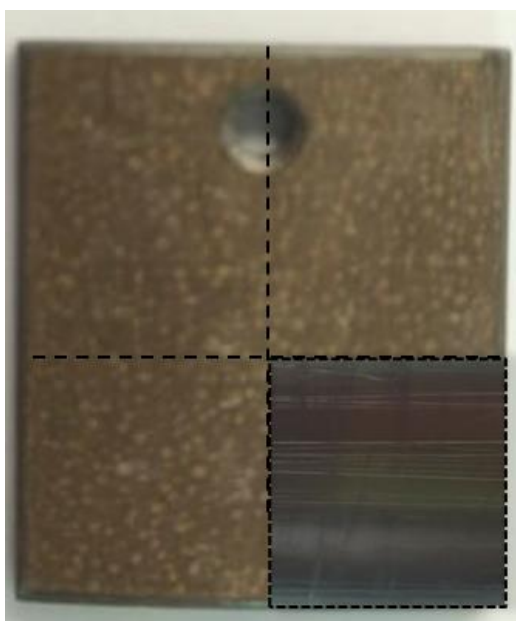


Figura 3. 10 - Esquema de corte para obtener 1 sección de la muestra para análisis por DRX.

3.4.4 Para medición de espesores de óxido por diferencia de masa (Δm) y CI

La medición de óxido por incremento de masa se calcula mediante la Ec. (4.9) para lo cual se realizaron cuatro mediciones con la balanza analítica *Mettler AE240*. Antes de la pesada, las muestras estuvieron más de 12 horas en el desecador con silicagel, haciéndole el vacío previamente; con el objeto de eliminar la humedad presente en las muestras y que esta no interfiera en las mediciones.

Para la medición por CI las muestras únicamente deben estar secas y limpias.

3.5. Caracterización metalúrgica de las muestras

3.5.1. Análisis mediante MO y MEB

Las observaciones en el MO se realizaron con los microscopios ópticos de la Sección Metalografía de la Gerencia de Materiales (CAC - CNEA). Para la toma de fotos se utilizó un microscopio de marca *Olympus®* modelo *B60M*, posee polarizador y brinda aumentos de 5X, 10X, 20X, 50X y 100X. Además, cuenta con una cámara digital *Olympus DP20* y un sistema de adquisición de imágenes mediante el programa *DP2-B5W*.

Los espesores de óxido fueron observados y medidos por MO utilizando diferentes objetivos en función del espesor formado. Para espesores menores a 65 μm (210 h acumuladas de autoclaveado) se utilizó objetivo de 50X con un ocular graduado de 10X y para espesores superiores a 90 μm (280 h acumuladas de autoclaveado) se utilizó objetivo de 20X con el mismo ocular graduado de 10X. En todas las muestras se observó la cara axial del tubo de 1.7 mm x 16.8 mm (Figura 3.7) de manera tal de medir el óxido formado sobre las caras, externa e interna, del tubo. Para cada muestra se tomaron como mínimo 4 fotos en diferentes zonas; y luego mediante el software *ImageJ* se promediaron 20 valores del espesor de óxido.

La microestructura fue observada por MO también en la cara axial. El revelado de la microestructura se realizó con el procedimiento i.

La distribución de los hidruros fue observada a través del MO y MEB. Con el MO se observó la misma área que en las caracterizaciones anteriores, cara axial (Figura 3.7). Con el MEB se

observaron tres áreas diferentes pertenecientes a distintas caras del tubo (Figura 3.8). El revelado de los hidruros se realizó con el procedimiento ii. Las observaciones de MEB se llevaron a cabo con el microscopio electrónico de barrido *FEI Quanta 200* del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales (CAC-CNEA).

3.5.2. Ensayos de DRX

Las fases de hidruros se caracterizaron mediante DRX utilizando un difractómetro Panalytical modelo Empyrean, que opera con ánodo de cobre ($\lambda_{K\alpha1}=1.54060\text{Å}$, $\lambda_{K\alpha2} = 1.54439\text{ Å}$, $\lambda_{K\alpha} = 1.54186\text{ Å}$). La medición se llevó a cabo en el Departamento de Física de la materia condensada de la Gerencia de Investigación Aplicada.

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

Para la identificación de las fases se utilizaron los archivos: 05-0665 (αZr); 34-0690 (γ -hidruro), 34-0649 (δ -hidruro) y 34-0709 (ZrH_2) del Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

3.5.3. Medición del Hidrógeno y Oxígeno

Las concentraciones de hidrógeno y oxígeno fueron medidas en un analizador *LECO®* por el personal del Laboratorio de Compuestos de Uranio de la Gerencia de Combustibles Nucleares (CAC-CNEA). El analizador cuantifica las cantidades mediante espectrometría de masa. En el analizador LECO se midieron los cuatro cortes por muestra y luego se calculó el promedio. La [O] solo se midió en la muestra blanco M₃₃₋₃₄ y la [H] se midió en la muestra blanco y en dos muestras chicas utilizadas para la caracterización, M₁₋₂ y M₇₋₈.

3.6. Caracterización no-destructiva de las muestras

3.6.1. Equipamiento para corrientes inducidas

Como se indicó en la sección 1.3.1, para las evaluaciones por corrientes inducidas se utilizó un equipo *Fischer DualScope® MP40* (Figura 3.11), el cual mide espesores de recubrimientos sobre sustratos metálicos. Utiliza el método de CI para determinar la distancia entre el sensor y el material conductor (lift-off) (Figura 1.7). Se lo empleó con la sonda Fischer modelo *ETD3.3* especificada para recubrimientos no conductores sobre sustratos metálicos no ferromagnéticos y es apto para muestras curvas (Figura 3.11). Este equipo trae una cantidad de funciones estadísticas, de calibración y de almacenamiento. Posterior a la calibración, entrega directamente valores de espesores en micrones.



Figura 3. 11 - Equipo *Fischer DualScope® MP40* y sonda *Fischer ETD3.3*.

3.6.2. Medición de los espesores de óxido mediante equipo comercial Fisher

Para asegurar una correcta medición, se estableció un procedimiento para obtener una medida promedio de los espesores de las capas de óxido en cada cara de cada muestra. Los pasos del procedimiento incluyen la determinación de las zonas a medir sobre cada muestra, la

calibración inicial del equipo y las calibraciones periódicas durante los ensayos. La sonda *ETD3.3* tiene un área de apoyo de 1 mm² sobre la zona de medición. Sobre cada muestra se tomaron 10 mediciones en total, 5 en la cara interna y 5 en la cara externa. Las mediciones se realizaron en la dirección axial de la muestra (Figura 3.12); esto se hizo así porque la sonda tiene una cuña que debe ser apoyada de esa manera para compensar la curvatura del tubo en la medición, según el fabricante. Del equipo se obtuvieron el promedio y el desvío estándar por cara; y finalmente se promediaron los promedios de ambas caras para los cálculos posteriores.

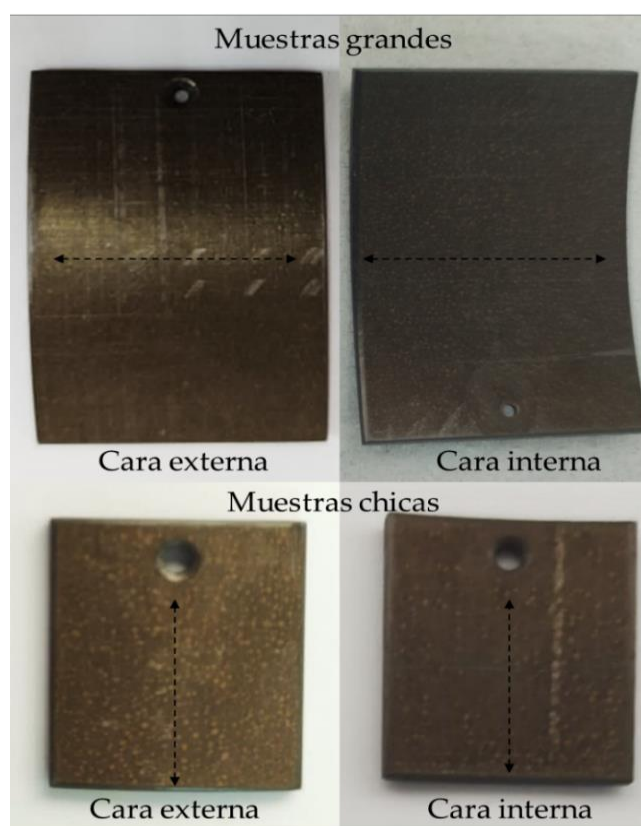


Figura 3. 12 - Dirección Axial en la que se midieron espesores de óxido por CI.

El procedimiento de calibración del equipo consiste en una normalización más una calibración correctiva (ambas son funciones del propio *MP40*). La normalización consiste en determinar el cero evaluando el “sustrato conductor”, para lo cual se empleó la muestra “blanco”. La calibración correctiva consiste en agregar un punto más de calibración según el rango de espesores medidos. La calibración se realiza al comenzar la medición, luego se debe repetir cada vez que se interrumpe el proceso de toma de datos por una hora o más tiempo.

Capítulo 4 – Resultados y Discusión

4.1. Microestructura: material de partida y material post-autoclaveado

En la Figura 4.1 se presenta la micrografía óptica de la muestra “blanco” M_{33-34} de Zry-4 incluida y atacada según lo descrito en la sección 3.4.1 y 3.5.1. Se observa una estructura de grano (α Zr) equiaxial de 5 a 25 μm con pequeños precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ y Zr-Fe uniformemente distribuidos en la matriz. Esta micrografía es compatible con las microestructuras típicas del Zry-4 preexistentes [8], [38, [66] y [67].

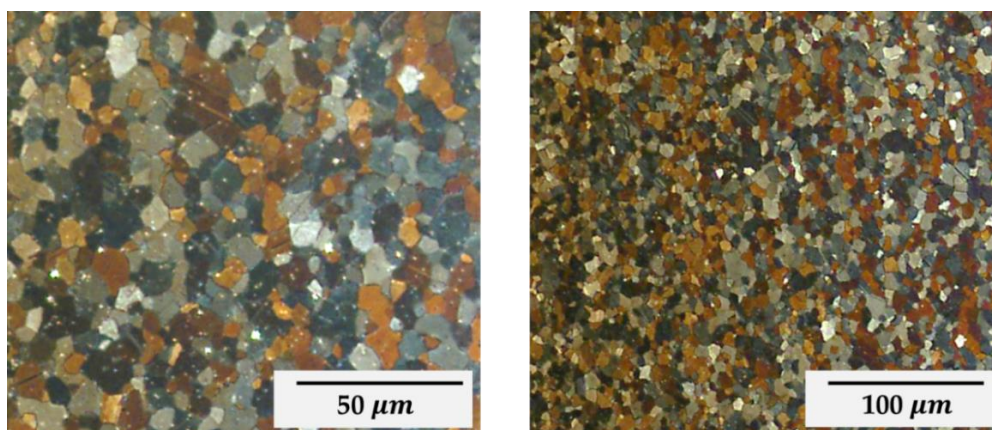


Figura 4. 1 – Microestructura del material base del tubo central del canal refrigerante, Zry-4, luz polarizada, MO. Cara axial.

En la Figura 4.2 se presenta la microestructura de la muestra M_{1-2} con 1 ciclo de autoclaveado (70 h). De la micrografía se aprecia que la microestructura equiaxial del material no se vio afectado por la corrosión acelerada realizada en la autoclave.

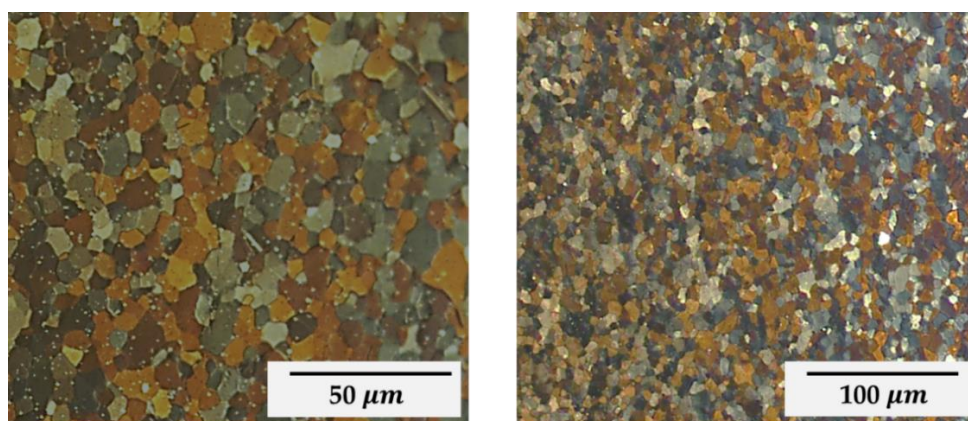


Figura 4. 2 - Microestructura de la muestra M_{1-2} con 70 h de autoclaveado. Cara axial.

Con el mismo procedimiento de las muestras anteriores, se reveló la microestructura de la muestra M₇₋₈ con 2 ciclos de autoclaveado (140 h). A diferencia de la anterior, se puede observar sobre esta muestra dos microestructuras bien diferenciadas (Figura 4.3). En a), b) y c) se observa del lado izquierdo una microestructura equiaxial y del lado derecho una microestructura de apariencia Widmanstätten, en la Figura 4.3 d) se observa mejor esta última.

En trabajos relacionados a enfriamientos y transformaciones de fase del Zry-4, se ha encontrado este tipo de microestructura y se la denomina Widmanstätten estructura basketweave [69]. Esta microestructura resulta de la presencia de Fe y Cr solubles en la fase β (hasta 1100 °C) que nuclean como precipitados de Zr (Fe/Cr)₂ en placas de la fase α durante el enfriamiento debido a que el Fe y Cr son insolubles en la fase α . En función de la velocidad de enfriamiento, la transformación de la fase β en α , se puede obtener diferentes microestructuras de la fase α . Cuanto más lenta es la velocidad de enfriamiento, aumenta el tamaño y la fracción de volumen de los precipitados [70].

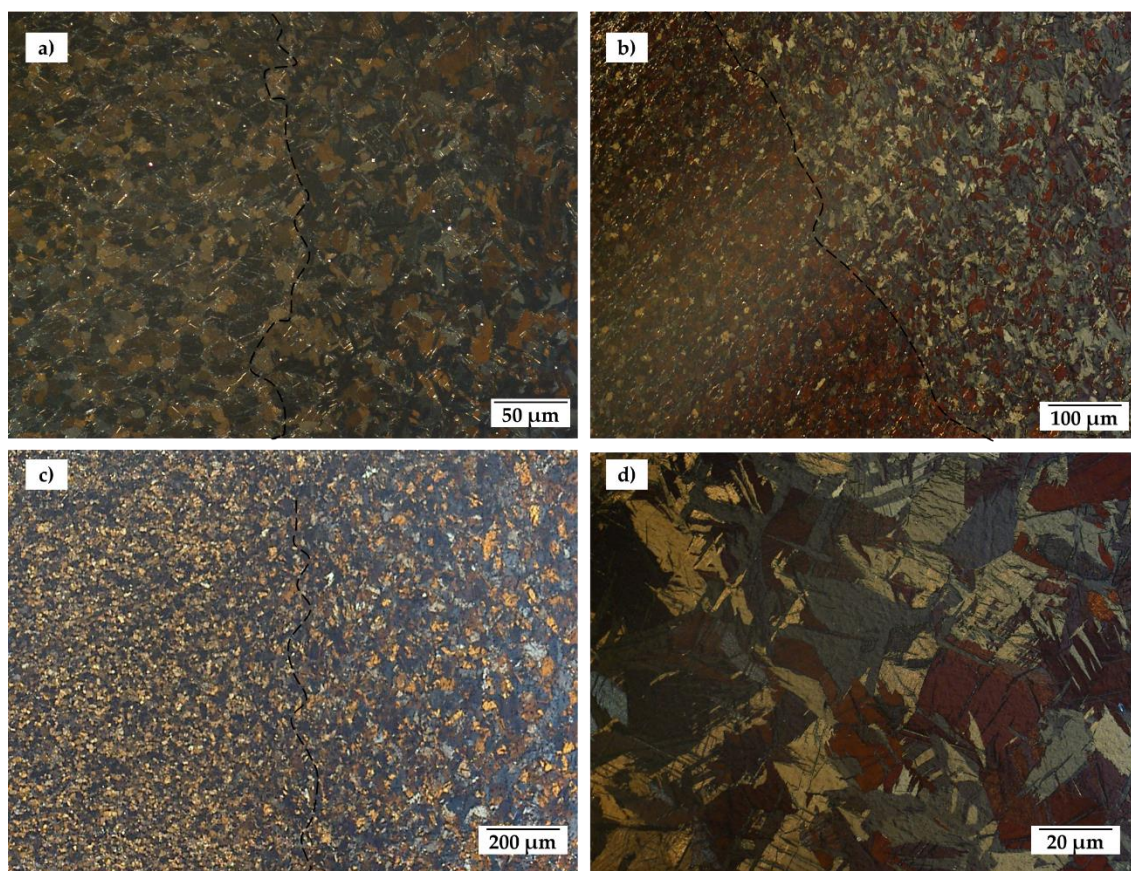


Figura 4. 3 - Muestra M₇₋₈ con 140 h de autoclaveado. a), b) y c) Microestructura equiaxial y widmastaten. d) Widmanstätten estructura basketweave . Cara axial.

Debido a la presencia de la estructura Widmanstätten, se analizó la muestra consiguiendo a la M₇₋₈ en el esquema de corte del tubo, en este caso la M₉₋₁₀ que posee 3 ciclos de autoclaveado (210 h). Al igual que la muestra anterior, se observa dos microestructuras (Figura 4.4 a), c) y d)): en la parte superior microestructura equiaxial y en la zona inferior la microestructura Widmanstätten estructura basketweave. Esto nos indica que la microestructura Widmanstätten inicia en el centro de la muestra M₇₋₈ que continua en la M₉₋₁₀ en un extremo (aproximadamente el 10 %) y luego vuelve a aparecer la microestructura equiaxial (aproximadamente el 90 %). Debido a que los granos equiaxiales continúan en el resto de la muestra M₉₋₁₀, y se aprecia distribución homogénea de estos (Figura 4.4 b)); y que la existencia de esta microestructura no afecta el crecimiento del óxido, se decidió no realizar el revelado de la microestructura del Zry-4 en las muestras restantes ya que se supuso que la microestructura continúa de forma equiaxiada.

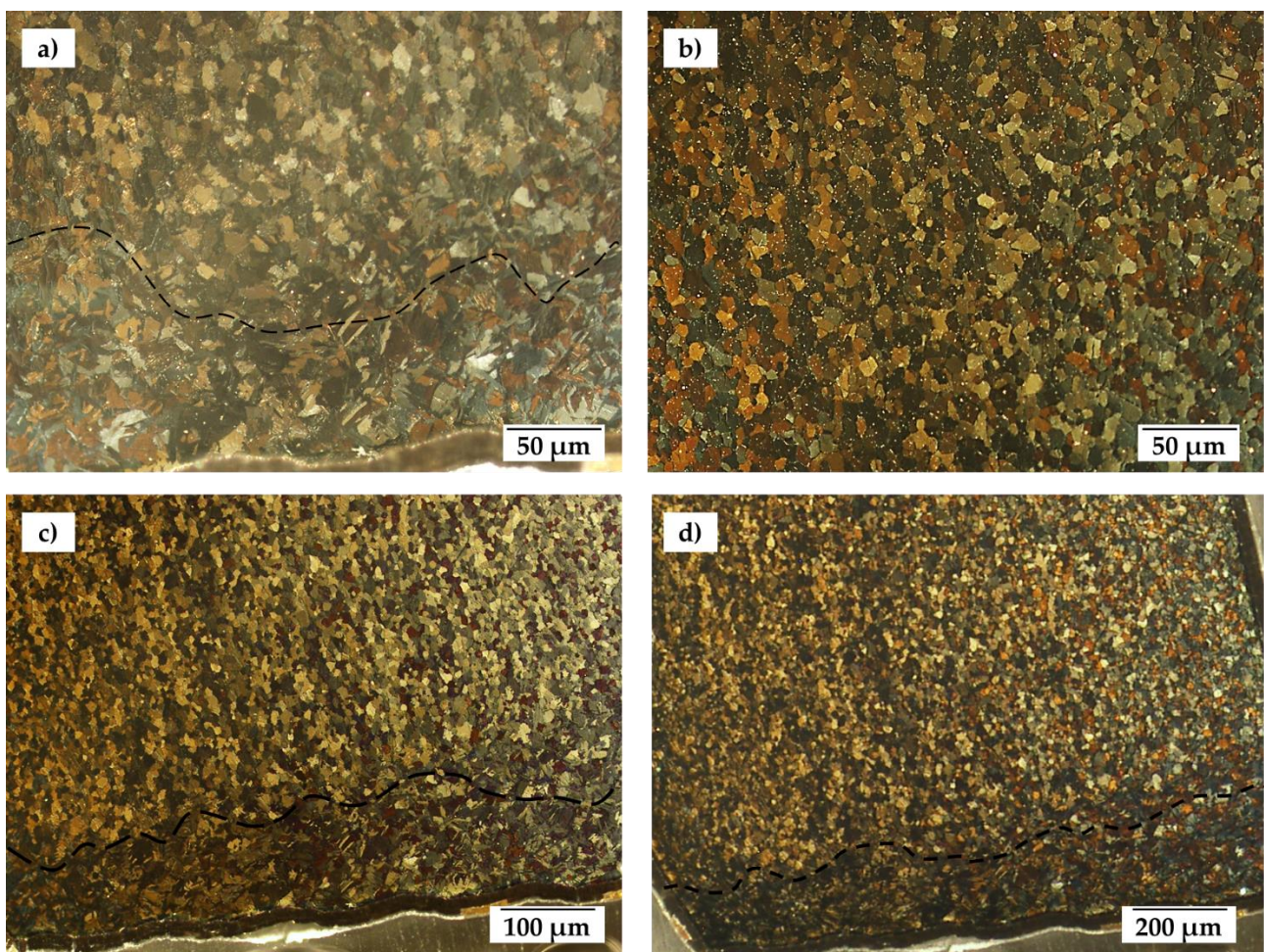


Figura 4. 4 - Muestra M₉₋₁₀ con 210 h de autoclaveado. a), c) y d) Microestructura equiaxial (90 %) y Widmanstätten estructura basketweave (10 %). b) Microestructura 100 % equiaxial. Cara axial.

La fracción de la microestructura Widmanstätten estructura basketweave que se presentan en el par de muestras (M₇₋₈ y M₉₋₁₀) corresponde al cordón de soldadura del tubo. Se entiende que se debe al enfriamiento en aire de la soldadura, generando así esta microestructura solo en esa zona. Debido a las malas propiedades que pueden presentar las microestructuras Widmanstätten, sobre todo en operación a las condiciones del reactor, este sería un tubo fuera de especificación. Averiguando la trazabilidad de este tubo, este fue descartado del lote y por tal motivo fue donado para estudios de investigación.

4.2. Ensayos de corrosión en autoclave

En total se realizaron 9 ensayos de autoclaveado, cada ensayo aproximadamente 70 h. En los 3 primeros se colocaron algunas muestras chicas y grandes, con el objeto de corroborar la eficacia de la corrosión acelerada. A partir del 4to ensayo se incorporaron todas las muestras chicas restantes. Las Tablas 4.1 y 4.2 resume las muestras que se ensayaron en cada ensayo, la cantidad de ciclos acumulados según el orden de ensayo ("C" cantidad de ciclos) y la cantidad de horas total para cada una de las muestras.

N° Ensayo	M ₁₋₂	M ₃₋₄	M ₅₋₆	M ₇₋₈	M ₉₋₁₀	M ₁₁₋₁₂	M ₁₃₋₁₄	M ₁₅₋₁₆	M ₁₇₋₁₈	M ₁₉₋₂₀	M ₂₁₋₂₂	M ₂₃₋₂₄	M ₂₅₋₂₆	M ₂₇₋₂₈	M ₂₉₋₃₀	M ₃₁₋₃₂	M ₃₃₋₃₄
1°	1C	1C															
2°		2C	1C	1C	1C	1C											
3°		3C		2C	2C	2C	1C	1C									
4°		4C			3C	3C	2C	2C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	1C	
5°		5C				4C	3C	3C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	2C	
6°		6C				5C	4C	4C		3C	3C	3C	3C	3C	3C	3C	
7°		7C				6C	5C	5C		4C	4C	4C	4C		4C	4C	
8°		8C				7C		6C			5C		5C		5C	5C	
9°										6C		6C			6C		
Horas	70	565	70	140	215	495	355	425	145	285	425	285	425	215	425	355	0

Tabla 4. 1 - Resumen cantidad de ciclos y horas de autoclaveado de las muestras chicas, y orden en el que fueron ensayadas.

Nº Ensayo	M _{G1_2}	M _{G3_4}	M _{G5_6}	M _{G7_8}	M _{G9_10}	M _{G11_12}	M _{G13_14}	M _{G15_16}
1º								
2º								
3º	1C	1C	1C	1C				
4º	2C	2C	2C	2C				
5º	3C	3C	3C	3C	1C	1C		
6º	4C	4C	4C	4C	2C	2C	1C	
7º	5C	5C	5C		3C			
8º	6C	6C						
9º		7C						
Horas	425	495	355	285	210	140	70	0

Tabla 4. 2 - Resumen cantidad de ciclos y horas de autoclavado de las muestras grandes, y orden en el que fueron ensayadas.

Para cada ensayo, se procesaron los datos de las temperaturas registradas en el registrador (sección 3.2.1). En la Figura 4.5 se presenta el gráfico obtenido para el ensayo N°5, donde se grafica la temperatura en función del tiempo. Del gráfico se observa 3 zonas bien definidas: zona 1 correspondiente al calentamiento, donde se presentan dos picos antes de llegar a 343 °C (sección 3.3); zona 2 correspondiente al ensayo propiamente dicho; y zona 3 correspondiente al enfriamiento. Para calcular la temperatura promedio, el desvío estándar, la temperatura máxima y mínima solo se consideraron los valores de la zona 2, esta zona es delimitada desde la primera vez que el ensayo alcanza los 343 °C (durante el calentamiento) hasta cuando el ensayo cruza los 343 °C (durante el enfriamiento).

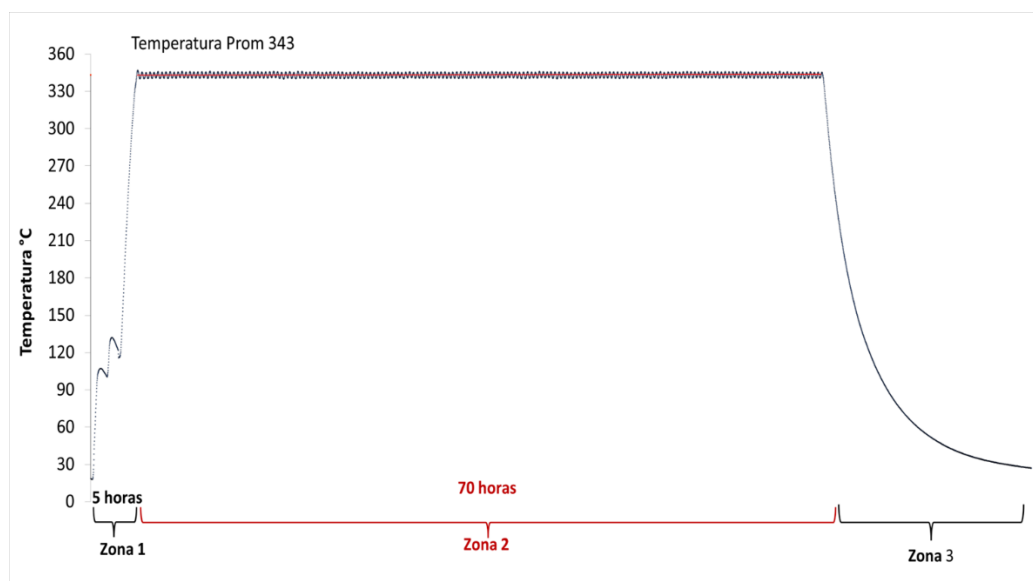


Figura 4. 5 - Ensayo correspondiente al ciclo N°5, temperatura promedio 343 °C, 70 horas de corrosión.

En la Tabla 4.3 se presentan las condiciones de ensayo de cada ensayo. A partir de la segunda columna y hacia la derecha se tiene: la cantidad de horas de corrosión a la temperatura de ensayo; temperatura de ensayo (343 °C, excepto para el 2do ensayo que fue de 340 °C); la temperatura promedio durante el ensayo con su correspondiente desvío estándar. El 4to ensayo fue realizado en dos etapas: la primera duro 5 h, a temperatura de ensayo, debido a que se quemó un relé; solucionado el inconveniente, se volvieron a ensayar las mismas muestras durante 70 h, en la segunda parte. Por tal motivo el 4to ensayo fue considerado como de 75 h.

Nº Ensayo	Tiempo (h) t_i	Temperatura de ensayo °C	Temperatura promedio °C
1°	70	343	344 ± 8
2°	70	340	340 ± 2
3°	70	343	343 ± 2
4°	5	343	342 ± 2
4°	70	343	343 ± 2
5°	70	343	343 ± 2
6°	70	343	343 ± 2
7°	70	343	343 ± 2
8°	70	343	343 ± 2
9°	70	343	343 ± 2

Tabla 4. 3 - Resumen de las condiciones de autoclaveado para cada uno de los ensayos.

A partir de los datos de tiempo de la Tabla 4.3 y de mediciones de masa postautoclaveado, se obtuvieron los resultados del incremento de masa por unidad de área y de la velocidad de corrosión para cada muestra, que se presentan en la Tabla 4.4. Respecto a la velocidad de corrosión, es importante mencionar que las primeras 70 horas o el primer ensayo no puede ser calculado por la ecuación Ec. 2.2 debido a que en ese periodo de tiempo están presentes dos cinéticas de corrosión, la pre-transición y post-transición. Por lo tanto, en la Tabla 4.4 se muestran las velocidades a partir del segundo ensayo; la primera columna indica la muestra ensayada; la segunda la cantidad de ciclos de autoclaveado (i) a los que fue ensayada cada una de las muestras (cada uno de estos ciclos corresponden a los 9 ensayos descritos en la Tabla 4.3, esto se puede ver por el tiempo de duración en la tercera columna); la tercera y cuarta columna indican el

tiempo de ensayo de cada ciclo (t_i) y el tiempo total (t_{Tot}), respectivamente; la quinta es el incremento de masa por unidad de área por ciclo (Δw_i , Ec. (2.2)); la sexta contiene el aumento total para cada muestra (Δw_{Tot} , Ec. (4.1)); y las últimas dos indican la velocidad de corrosión por ciclo (V_{corr_i} , Ec. (3.1)) y el promedio total para cada muestra ($V_{corr_{prom}}$, Ec. (4.2)).

$$\Delta w_{Tot} = \sum \Delta w_i \quad (4.1)$$

$$V_{corr_{prom}} = \frac{\sum V_{corr_i}}{n_i} \quad (4.2)$$

Muestras	Ciclos	Tiempo (h) t_i	Tiempo (h) t_{Tot}	Δw_i (mg/dm ²)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)	V_{corr_i} (mg/dm ² .h)	$V_{corr_{prom}}$ (mg/dm ² .h)
M ₃₃₋₃₄	0						
M _{G15-16}	0						
M ₁₋₂	1	70 ± 1	70 ± 1	322 ± 2	322 ± 2		
M ₅₋₆	1*	70 ± 1	70 ± 1	230 ± 2	230 ± 2		
M _{G13-14}	1	70 ± 1	70 ± 1	420 ± 1	420 ± 1		
M ₁₇₋₁₈	1	70 ± 1	140 ± 1	354 ± 2	716 ± 2	5 ± 1	5 ± 1
	2	70 ± 1		362 ± 2			
M ₇₋₈	1*	70 ± 1	140 ± 1	221 ± 1	547 ± 3	5 ± 1	5 ± 1
	2	70 ± 1		326 ± 2			
M _{G11-12}	1	70 ± 1	140 ± 1	359 ± 1	765 ± 1	6 ± 1	6 ± 1
	2	70 ± 1		406 ± 1			
M ₂₇₋₂₈	1	75 ± 1	215 ± 1	464 ± 3	1250 ± 5	5 ± 1	6 ± 1
	2	70 ± 1		360 ± 2			
	3	70 ± 1		426 ± 3		6 ± 1	
M ₉₋₁₀	1*	70 ± 1	215 ± 1	224 ± 1	932 ± 3	5 ± 1	5 ± 1
	2	70 ± 1		326 ± 2			
	3	75 ± 1		382 ± 2		5 ± 1	
M _{G9-10}	1	70 ± 1	210 ± 1	358 ± 1	1179 ± 1	6 ± 1	6 ± 1
	2	70 ± 1		406 ± 1			
	3	70 ± 1		415 ± 1		6 ± 1	
M ₁₉₋₂₀	1	75 ± 1	285 ± 1	372 ± 2	1575 ± 5	5 ± 1	6 ± 1
	2	70 ± 1		357 ± 2			
	3	70 ± 1		425 ± 3		6 ± 1	
	4	70 ± 1		422 ± 3		6 ± 1	
M ₂₃₋₂₄	1	75 ± 1	285 ± 1	374 ± 2	1587 ± 5	5 ± 1	6 ± 1
	2	70 ± 1		363 ± 2			
	3	70 ± 1		428 ± 3		6 ± 1	

Muestras	Ciclos	Tiempo (h) t_i	Tiempo (h) t_{Tot}	Δw_i (mg/dm ²)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)	V_{corr_i} (mg/dm ² .h)	$V_{corr_{prom}}$ (mg/dm ² .h)
	4	70 ± 1		423 ± 3		6 ± 1	
M_{G7-8}	1	70 ± 1	285 ± 1	331 ± 1	1550 ± 1		5 ± 1
	2	75 ± 1		411 ± 1		5 ± 1	
	3	70 ± 1		376 ± 1		5 ± 1	
	4	70 ± 1		432 ± 1		6 ± 1	
M₁₃₋₁₄	1	70 ± 1	355 ± 1	323 ± 2	1900 ± 5		6 ± 1
	2	75 ± 1		392 ± 2		5 ± 1	
	3	70 ± 1		358 ± 2		5 ± 1	
	4	70 ± 1		418 ± 3		6 ± 1	
	5	70 ± 1		409 ± 3		6 ± 1	
M₃₁₋₃₂	1	75 ± 1	355 ± 1	369 ± 2	2029 ± 6		6 ± 1
	2	70 ± 1		358 ± 2		5 ± 1	
	3	70 ± 1		424 ± 3		6 ± 1	
	4	70 ± 1		424 ± 3		6 ± 1	
	5	70 ± 1		455 ± 3		6 ± 1	
M_{G5-6}	1	70 ± 1	355 ± 1	337 ± 1	1959 ± 2		6 ± 1
	2	75 ± 1		395 ± 1		5 ± 1	
	3	70 ± 1		366 ± 1		5 ± 1	
	4	70 ± 1		432 ± 1		6 ± 1	
	5	70 ± 1		429 ± 1		6 ± 1	
M₁₅₋₁₆	1	70 ± 1	425 ± 1	323 ± 2	2331 ± 6		6 ± 1
	2	75 ± 1		390 ± 2		5 ± 1	
	3	70 ± 1		355 ± 2		5 ± 1	
	4	70 ± 1		414 ± 3		6 ± 1	
	5	70 ± 1		409 ± 3		6 ± 1	
	6	70 ± 1		439 ± 3		6 ± 1	
M₂₁₋₂₂	1	75 ± 1	425 ± 1	363 ± 2	2356 ± 6		6 ± 1
	2	70 ± 1		349 ± 2		5 ± 1	
	3	70 ± 1		415 ± 3		6 ± 1	
	4	70 ± 1		417 ± 3		6 ± 1	
	5	70 ± 1		452 ± 3		6 ± 1	
	6	70 ± 1		360 ± 2		5 ± 1	
M₂₅₋₂₆	1	75 ± 1	425 ± 1	365 ± 2	2391 ± 6		6 ± 1
	2	70 ± 1		372 ± 2		5 ± 1	
	3	70 ± 1		430 ± 3		6 ± 1	
	4	70 ± 1		419 ± 3		6 ± 1	
	5	70 ± 1		447 ± 3		6 ± 1	
	6	70 ± 1		358 ± 2		5 ± 1	

Muestras	Ciclos	Tiempo (h) t_i	Tiempo (h) t_{Tot}	Δw_i (mg/dm ²)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)	V_{corr_i} (mg/dm ² .h)	$V_{corr_{prom}}$ (mg/dm ² .h)
M₂₉₋₃₀	1	75 ± 1	425 ± 1	369 ± 2	2404 ± 6		6 ± 1
	2	70 ± 1		360 ± 2		5 ± 1	
	3	70 ± 1		427 ± 3		6 ± 1	
	4	70 ± 1		424 ± 3		6 ± 1	
	5	70 ± 1		456 ± 3		6 ± 1	
	6	70 ± 1		367 ± 2		5 ± 1	
M_{G1-2}	1	70 ± 1	425 ± 1	329 ± 1	2397 ± 2		6 ± 1
	2	75 ± 1		395 ± 1		5 ± 1	
	3	70 ± 1		364 ± 1		5 ± 1	
	4	70 ± 1		425 ± 1		6 ± 1	
	5	70 ± 1		420 ± 1		6 ± 1	
	6	70 ± 1		464 ± 1		6 ± 1	
M₁₁₋₁₂	1*	70 ± 1	495 ± 1	234 ± 2	2621 ± 6		6 ± 1
	2	70 ± 1		330 ± 2		5 ± 1	
	3	75 ± 1		421 ± 3		6 ± 1	
	4	70 ± 1		374 ± 2		5 ± 1	
	5	70 ± 1		423 ± 3		6 ± 1	
	6	70 ± 1		403 ± 3		6 ± 1	
	7	70 ± 1		437 ± 3		6 ± 1	
M_{G3-4}	1	70 ± 1	495 ± 1	335 ± 1	2766 ± 2		6 ± 1
	2	75 ± 1		389 ± 1		5 ± 1	
	3	70 ± 1		359 ± 1		5 ± 1	
	4	70 ± 1		424 ± 1		6 ± 1	
	5	70 ± 1		421 ± 1		6 ± 1	
	6	70 ± 1		430 ± 1		6 ± 1	
	7	70 ± 1		408 ± 1		6 ± 1	
M₃₋₄	1	70 ± 1	565 ± 1	331 ± 2	2867 ± 7		5 ± 1
	2*	70 ± 1		216 ± 1		3 ± 1	
	3	70 ± 1		326 ± 2		5 ± 1	
	4	75 ± 1		417 ± 3		6 ± 1	
	5	70 ± 1		370 ± 2		5 ± 1	
	6	70 ± 1		407 ± 3		6 ± 1	
	7	70 ± 1		388 ± 2		6 ± 1	
	8	70 ± 1		412 ± 3		6 ± 1	

Tabla 4. 4 - Resultados de los ensayos de corrosión acelerada en LiOH 0.3M por ciclo de autoclaveado y el total acumulado. Incremento de masa por unidad de área y velocidad de corrosión. *ciclos ensayados a 340 °C.

De las tablas podemos observar que el tiempo promedio por ciclo es 70 ± 1 h, excepto el 4to ciclo al cual se le asignó 75 h de autoclaveado, debido a la falla mencionada del equipo al inicio de este ciclo.

También se observa que la velocidad de corrosión por ciclo de autoclaveado se encuentra entre 5 y 6 mg/dm². h y el promedio general de todas las muestras es 5.75 mg/dm². h. Los ciclos que poseen V_{corr_i} del orden de 3 mg/dm². h corresponden a las muestras ensayadas en el ciclo N°2 de la Tabla 4.1 el cuál puede ser consecuencia de la temperatura de ensayo, 340°C, ya que el resto se ensayó a 343 °C (Tabla 4.3).

No obstante, estos valores se aproximan a otros trabajos bajo condiciones semejantes. De las curvas de corrosión de los ensayos de Kass [37], muestras de Zry-4, 0.5 mm de espesor, corroídas en autoclave en soluciones 0.1, 0.3, 0.7 y 1 M de LiOH a 600 F y 680 F (315 °C y 360 °C), se puede estimar velocidades de corrosión a 343 °C de: 5 mg/dm². h y 8.5 mg/dm². h para muestras en soluciones de 0.1 y 0.3 M de LiOH respectivamente. En [68], muestras de Zry-4 corroídas en autoclave en soluciones de 0.2 y 0.5 M de LiOH a 340 °C y 160 bar, la velocidad de corrosión a 340 °C para 0.2 M y 0.5 M es de 3.5 mg/dm². h y 6.3 mg/dm². h respectivamente. En [38], muestras de Zry-4, 0.2 mm de espesor, corroídas en autoclave en solución 1M de LiOH a 343 °C y 13.2 MPa, las velocidades de corrosión son 3.91 mg/dm². h y 2.88 mg/dm². h. Y en [8], muestras de Zry-4 corroídas en autoclave en solución 1M de LiOH a 343 °C y 13.6 MPa, la velocidad de corrosión promedio ($V_{corr_{prom}}$) oscila entre 2 y 7 mg/dm². h. De estas comparaciones, podemos considerar que los ensayos dieron dentro de los parámetros esperados.

Respecto al incremento de masa por unidad de área por ciclo (Δw_i) hubo un crecimiento entre 216 y 464 mg/dm² considerando todas las muestras. Las muestras que poseen Δw_i del orden de 200 mg/dm² corresponden a las mismas muestras que tuvieron baja velocidad de corrosión, por lo que podemos relacionarla con la misma causa, la temperatura de ensayo, de 340 °C. Por lo tanto, para un mejor análisis se separará las muestras en dos grupos, las que se ensayaron a 343 °C y las que se ensayaron a 340 °C.

En la Figura 4.6 y 4.7 se grafican los incrementos de masa por unidad de área en cada ciclo de ensayo para cada una de las muestras (valores extraídos de la columna 5 de la Tabla 4.4, en

función del N° de ciclo, columna 2 de la Tabla 4.4). La Figura 4.6 considera los ciclos de ensayo a 343 °C y la Figura 4.7 los ciclos de ensayo a 340 °C.

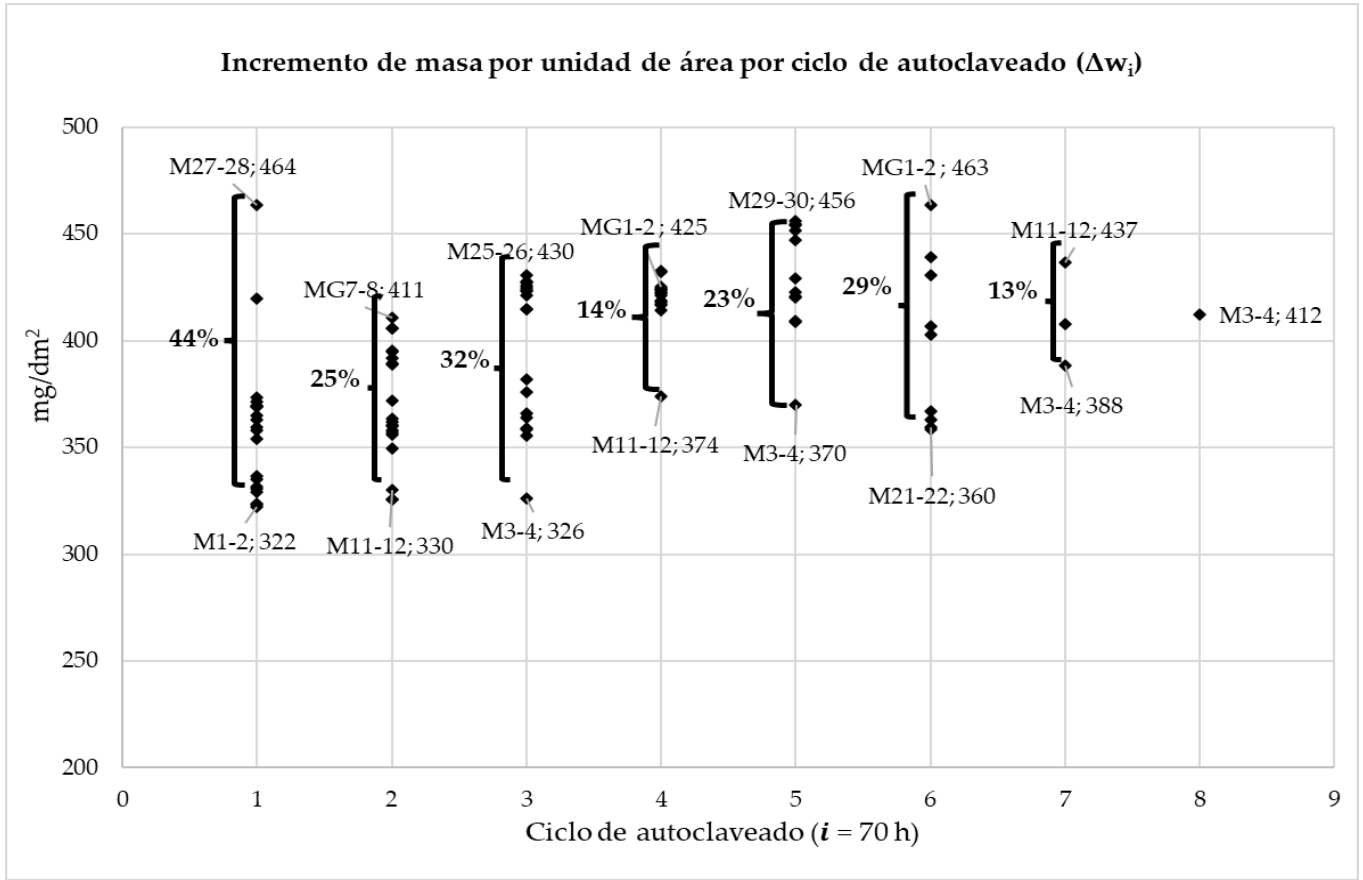


Figura 4. 6 – Incremento de masa por unidad de área en cada ciclo de ensayo (Δw_i), para ensayos a 343 °C. Se muestra la diferencia porcentual entre el máximo y mínimo Δw_i de cada ciclo.

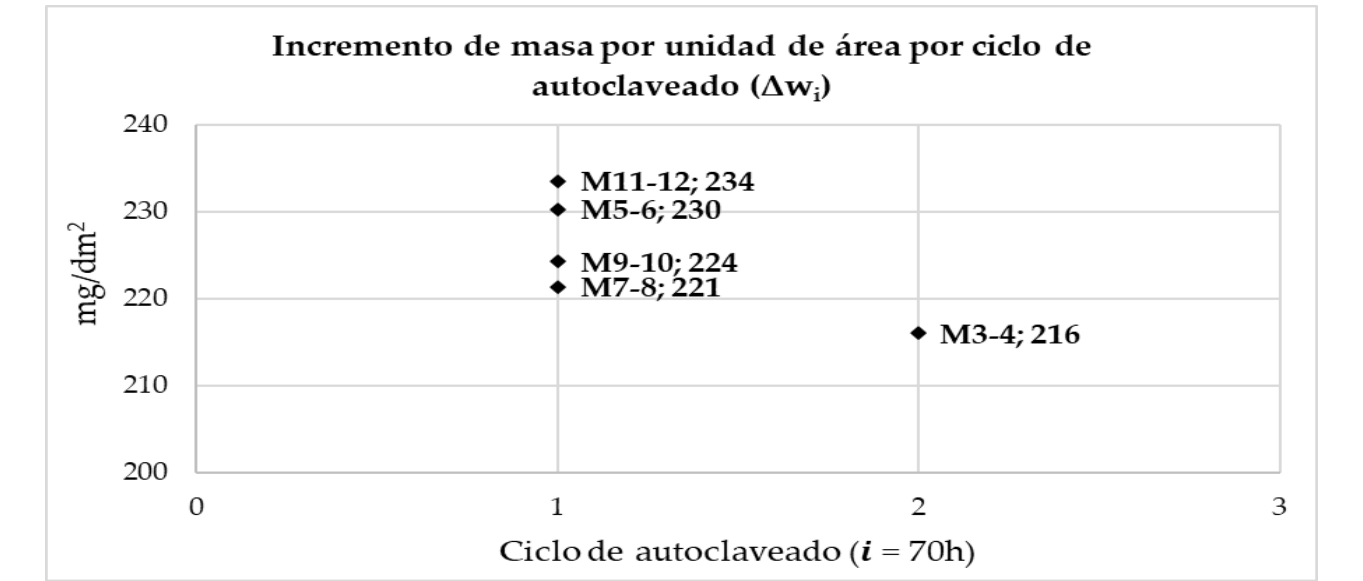


Figura 4. 7 - Incremento de masa por unidad de área en cada ciclo de ensayo (Δw_i), para ensayos a 340 °C.

De los gráficos podemos observar que las muestras ensayadas a 343 °C presentan incrementos entre 322 mg/dm² y 464 mg/dm² y las muestras ensayadas a 340 °C presentan incrementos entre 216 mg/dm² y 234 mg/dm². Analizando la Figura 4.6, las muestras ensayadas a 343 °C presentan en su primer ciclo, un diferencia porcentual entre el máximo y mínimo de 44 %, y en el resto de los ciclos esta diferencia va disminuyendo hasta un 13 % . Esto nos indica que el incremento de masa por unidad de área va siendo más parejo en las muestras a medida que poseen más ciclos de ensayos.

Analizando los incrementos de otros trabajos se tiene: de los ensayos de [37], para 70 h de corrosión las muestras presentan incrementos de masa por unidad de área de: 40 mg/dm² para la muestra en 0.1 M de LiOH, 60 mg/dm² para la muestra en 0.3 M de LiOH, 200 mg/dm² para la muestra 0.7 M de LiOH y 220 mg/dm² para la muestra en 1M de LiOH, todas estas a 315 °C. Y las muestras ensayadas a 360 °C presentaron crecimientos de: 700 mg/dm² para la muestra en 0.1 M de LiOH, 1200 mg/dm² para la muestra en 0.3 M de LiOH 1800 mg/dm² para la muestra 0.7 M de LiOH. La muestra de [38] corroída durante 62 h a 343 °C en 1 M de LiOH presenta un incremento de 243.5 mg/dm². Las muestras de [8] por su parte, presentan incrementos de masa de 282.2 mg/dm² en 67 h, entre 238.8 y 561 mg/dm² en 66 h, y entre 188.1 y 440 mg/dm² en 65 h, todas en 1 M de LiOH a 343 °C. Las muestras de [68] para 70 h de corrosión a 340 °C presentan un crecimiento de 220 y 390 mg/dm² para las muestras a 0.2 M y 0.5 M de LiOH respectivamente. Comparando los resultados de estos trabajos con los obtenidos en esta tesis, es correcto que las muestras ensayadas a menor temperatura presenten menor incremento de masa por unidad de área, tal es el caso de [68] donde si bien las muestras poseen otra concentración de LiOH, los crecimientos se encuentran en el mismo rango que las que obtuvimos a 340 °C. Y de [37] podemos ver que las muestras ensayadas a 315 °C presentan incrementos menores que las muestras a 360 °C aun teniendo las mismas concentraciones de LiOH.

Con el objeto de observar el incremento de masa por unidad de área acumulado (Δw_{ac}) posterior a cada ciclo de ensayo, es decir lo obtenido en el ensayo i más el incremento que tiene la muestra en sus ensayos anteriores ($\Delta w_{ac} = \Delta w_i + \sum \Delta w_{i-1}$), en la Tabla 4.5 se agrega el tiempo acumulado (t_{ac}) y Δw_{ac} en la cuarta y séptima columna respectivamente; las otras columnas son los mismos datos de la Tabla 4.4 (en la primera columna la muestra ensayada; la segunda la

cantidad de ciclos de autoclaveado (i); la tercera y quinta el tiempo de cada ciclo (t_i) y el tiempo total (t_{Tot}) respectivamente; la sexta es el incremento de masa por unidad de área por ciclo (Δw_i) y la octava contiene el incremento total para cada muestra (Δw_{Tot}).

Muestras	Ciclos	Tiempo (h) t_i	Tiempo (h) t_{ac}	Tiempo (h) t_{Tot}	Δw_i (mg/dm ²)	Δw_{ac} (mg/dm ²)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
M₃₃₋₃₄	0						0 ± 0
M_{G15-16}	0						0 ± 0
M₁₋₂	1	70 ± 1	70 ± 1	70 ± 1	322 ± 2	322 ± 2	322 ± 2
M₅₋₆	1*	70 ± 1	70 ± 1	70 ± 1	230 ± 2	230 ± 2	230 ± 2
M_{G13-14}	1	70 ± 1	70 ± 1	70 ± 1	420 ± 1	420 ± 1	420 ± 1
M₁₇₋₁₈	1	70 ± 1	70 ± 1	140 ± 1	354 ± 2	354 ± 2	716 ± 2
	2	70 ± 1	140 ± 1		362 ± 2	716 ± 3	
M₇₋₈	1*	70 ± 1	70 ± 1	140 ± 1	221 ± 1	221 ± 1	547 ± 3
	2	70 ± 1	140 ± 1		326 ± 2	547 ± 3	
M_{G11-12}	1	70 ± 1	70 ± 1	140 ± 1	359 ± 1	359 ± 1	765 ± 1
	2	70 ± 1	140 ± 1		406 ± 1	765 ± 1	
M₂₇₋₂₈	1	75 ± 1	75 ± 1	215 ± 1	464 ± 3	464 ± 3	1250 ± 5
	2	70 ± 1	145 ± 1		360 ± 2	824 ± 4	
	3	70 ± 1	215 ± 1		426 ± 3	1250 ± 5	
M₉₋₁₀	1*	70 ± 1	70 ± 1	215 ± 1	224 ± 1	224 ± 1	932 ± 3
	2	70 ± 1	140 ± 1		326 ± 2	550 ± 3	
	3	75 ± 1	215 ± 1		382 ± 2	932 ± 6	
M_{G9-10}	1	70 ± 1	70 ± 1	210 ± 1	358 ± 1	358 ± 1	1179 ± 1
	2	70 ± 1	140 ± 1		406 ± 1	764 ± 1	
	3	70 ± 1	210 ± 1		415 ± 1	1179 ± 2	
M₁₉₋₂₀	1	75 ± 1	75 ± 1	285 ± 1	372 ± 2	372 ± 2	1575 ± 5
	2	70 ± 1	145 ± 1		357 ± 2	729 ± 5	
	3	70 ± 1	215 ± 1		425 ± 3	1153 ± 7	
	4	70 ± 1	285 ± 1		422 ± 3	1575 ± 10	
M₂₃₋₂₄	1	75 ± 1	75 ± 1	285 ± 1	374 ± 2	374 ± 2	1587 ± 5
	2	70 ± 1	145 ± 1		363 ± 2	737 ± 5	
	3	70 ± 1	215 ± 1		428 ± 3	1164 ± 7	
	4	70 ± 1	285 ± 1		423 ± 3	1587 ± 5	
M_{G7-8}	1	70 ± 1	70 ± 1	285 ± 1	331 ± 1	331 ± 1	1550 ± 1
	2	75 ± 1	145 ± 1		411 ± 1	742 ± 1	
	3	70 ± 1	215 ± 1		376 ± 1	1118 ± 2	

Muestras	Ciclos	Tiempo (h) t_i	Tiempo (h) t_{ac}	Tiempo (h) t_{Tot}	Δw_i (mg/dm ²)	Δw_{ac} (mg/dm ²)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
	4	70 ± 1	285 ± 1		432 ± 1	1550 ± 3	
M₁₃₋₁₄	1	70 ± 1	70 ± 1	355 ± 1	323 ± 2	323 ± 2	1900 ± 5
	2	75 ± 1	145 ± 1		392 ± 2	715 ± 4	
	3	70 ± 1	215 ± 1		358 ± 2	1074 ± 7	
	4	70 ± 1	285 ± 1		418 ± 3	1492 ± 9	
	5	70 ± 1	355 ± 1		409 ± 3	1900 ± 12	
M₃₁₋₃₂	1	75 ± 1	75 ± 1	355 ± 1	369 ± 2	369 ± 2	2029 ± 6
	2	70 ± 1	145 ± 1		358 ± 2	727 ± 5	
	3	70 ± 1	215 ± 1		424 ± 3	1151 ± 7	
	4	70 ± 1	285 ± 1		424 ± 3	1575 ± 10	
	5	70 ± 1	355 ± 1		455 ± 3	2029 ± 13	
M_{G5-6}	1	70 ± 1	70 ± 1	355 ± 1	337 ± 1	337 ± 1	1959 ± 2
	2	75 ± 1	145 ± 1		395 ± 1	732 ± 1	
	3	70 ± 1	215 ± 1		366 ± 1	1098 ± 2	
	4	70 ± 1	285 ± 1		432 ± 1	1530 ± 3	
	5	70 ± 1	355 ± 1		429 ± 1	1959 ± 4	
M₁₅₋₁₆	1	70 ± 1	70 ± 1	425 ± 1	323 ± 2	323 ± 2	2331 ± 6
	2	75 ± 1	145 ± 1		390 ± 2	713 ± 4	
	3	70 ± 1	215 ± 1		355 ± 2	1068 ± 7	
	4	70 ± 1	285 ± 1		414 ± 3	1483 ± 9	
	5	70 ± 1	355 ± 1		409 ± 3	1892 ± 12	
	6	70 ± 1	425 ± 1		439 ± 3	2331 ± 15	
M₂₁₋₂₂	1	75 ± 1	75 ± 1	425 ± 1	363 ± 2	363 ± 2	2356 ± 6
	2	70 ± 1	145 ± 1		349 ± 2	713 ± 4	
	3	70 ± 1	215 ± 1		415 ± 3	1127 ± 7	
	4	70 ± 1	285 ± 1		417 ± 3	1544 ± 10	
	5	70 ± 1	355 ± 1		452 ± 3	1996 ± 13	
	6	70 ± 1	425 ± 1		360 ± 2	2356 ± 15	
M₂₅₋₂₆	1	75 ± 1	75 ± 1	425 ± 1	365 ± 2	365 ± 2	2391 ± 6
	2	70 ± 1	145 ± 1		372 ± 2	737 ± 5	
	3	70 ± 1	215 ± 1		430 ± 3	1167 ± 7	
	4	70 ± 1	285 ± 1		419 ± 3	1586 ± 10	
	5	70 ± 1	355 ± 1		447 ± 3	2033 ± 13	
	6	70 ± 1	425 ± 1		358 ± 2	2391 ± 15	
M₂₉₋₃₀	1	75 ± 1	70 ± 1	425 ± 1	369 ± 2	369 ± 2	2404 ± 6
	2	70 ± 1	145 ± 1		360 ± 2	729 ± 3	
	3	70 ± 1	215 ± 1		427 ± 3	1156 ± 4	

Muestras	Ciclos	Tiempo (h) t_i	Tiempo (h) t_{ac}	Tiempo (h) t_{Tot}	Δw_i (mg/dm ²)	Δw_{ac} (mg/dm ²)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
	4	70 ± 1	285 ± 1		424 ± 3	1580 ± 5	
	5	70 ± 1	355 ± 1		456 ± 3	2037 ± 5	
	6	70 ± 1	425 ± 1		367 ± 2	2404 ± 6	
M_{G1-2}	1	70 ± 1	75 ± 1	425 ± 1	329 ± 1	329 ± 1	2397 ± 2
	2	75 ± 1	145 ± 1		395 ± 1	724 ± 1	
	3	70 ± 1	215 ± 1		364 ± 1	1088 ± 2	
	4	70 ± 1	285 ± 1		425 ± 1	1513 ± 3	
	5	70 ± 1	355 ± 1		420 ± 1	1933 ± 4	
	6	70 ± 1	425 ± 1		464 ± 1	2397 ± 4	
M₁₁₋₁₂	1*	70 ± 1	70 ± 1	495 ± 1	234 ± 2	234 ± 2	2621 ± 6
	2	70 ± 1	140 ± 1		330 ± 2	563 ± 4	
	3	75 ± 1	215 ± 1		421 ± 3	985 ± 6	
	4	70 ± 1	285 ± 1		374 ± 2	1359 ± 9	
	5	70 ± 1	355 ± 1		423 ± 3	1781 ± 11	
	6	70 ± 1	425 ± 1		403 ± 3	2184 ± 14	
	7	70 ± 1	495 ± 1		437 ± 3	2621 ± 17	
M_{G3-4}	1	70 ± 1	70 ± 1	495 ± 1	335 ± 1	335 ± 1	2766 ± 2
	2	75 ± 1	145 ± 1		389 ± 1	724 ± 1	
	3	70 ± 1	215 ± 1		359 ± 1	1083 ± 2	
	4	70 ± 1	285 ± 1		424 ± 1	1507 ± 3	
	5	70 ± 1	355 ± 1		421 ± 1	1928 ± 4	
	6	70 ± 1	425 ± 1		430 ± 1	2358 ± 4	
	7	70 ± 1	495 ± 1		408 ± 1	2766 ± 2	
M₃₋₄	1	70 ± 1	70 ± 1	565 ± 1	331 ± 2	331 ± 2	2867 ± 7
	2*	70 ± 1	140 ± 1		216 ± 1	547 ± 4	
	3	70 ± 1	210 ± 1		326 ± 2	873 ± 3	
	4	75 ± 1	285 ± 1		417 ± 3	1290 ± 4	
	5	70 ± 1	355 ± 1		370 ± 2	1660 ± 5	
	6	70 ± 1	425 ± 1		407 ± 3	2067 ± 5	
	7	70 ± 1	495 ± 1		388 ± 2	2455 ± 6	
	8	70 ± 1	565 ± 1		412 ± 3	2867 ± 7	

Tabla 4. 5- Incremento de masa por unidad de área por ciclo, acumulado después de cada ciclo de ensayo y total para muestras corroídas en 0.3 M LiOH. *ciclos ensayados a 340 °C.

En la Figura 4.8 se grafican los incrementos de masa por unidad de área acumulados en función del ciclo acumulado (columna 2 y 7 de la Tabla 4.5). Además, se presenta los incrementos

máximos y mínimos que fueron teniendo las muestras cuando acumularon i ensayos, es decir $i * 70$ h de autoclaveado. Un total de 23 muestras entre grandes y chicas tuvieron un primer ciclo ($i = 1 * 70$ h de autoclaveado); por 2 ciclos ($i = 2 * 70 = 140$ h) pasaron 20 muestras y sucesivamente, hasta alcanzar los esquemas presentados en las Tablas 4.1 y 4.2.

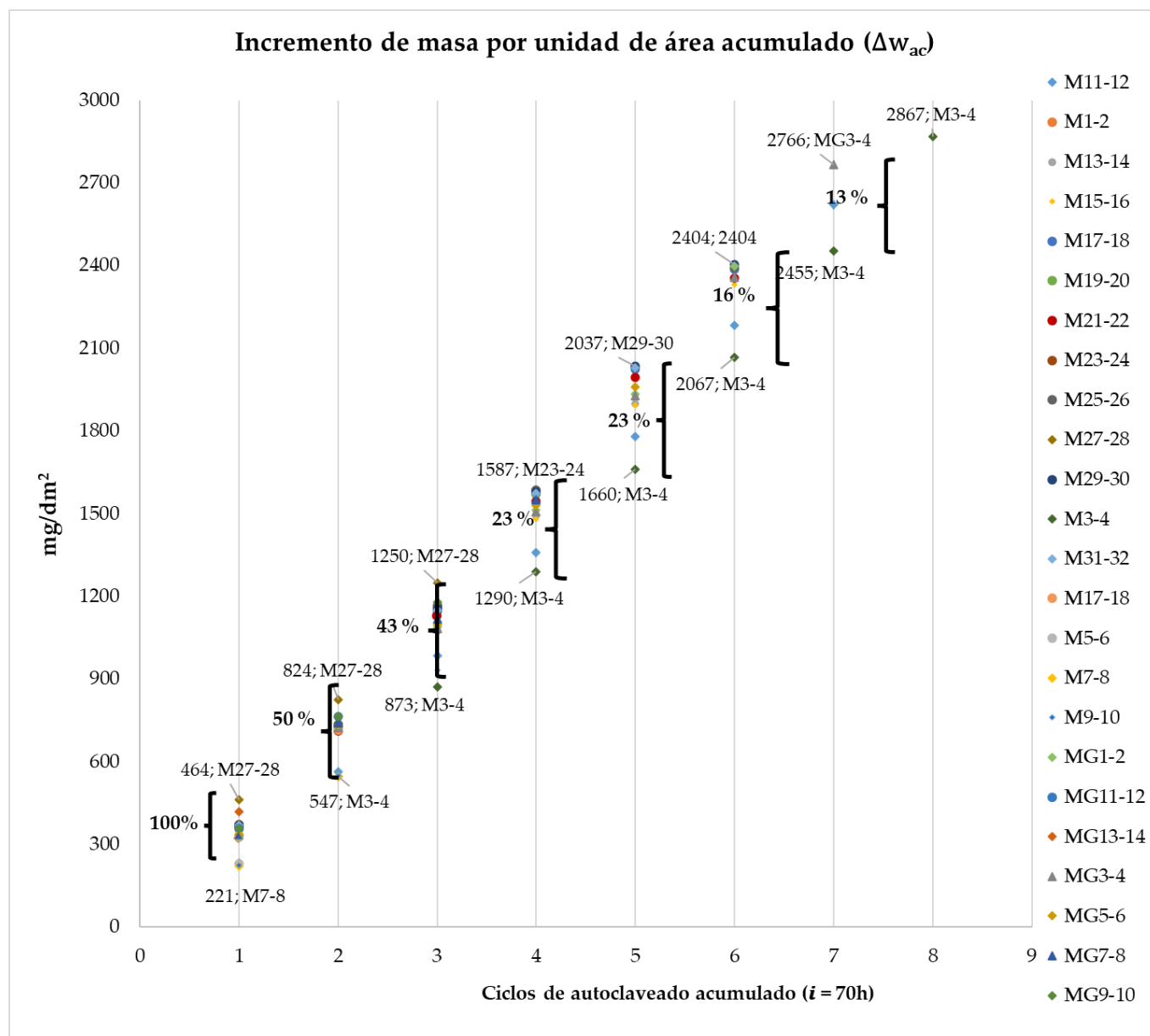


Figura 4. 8 - Incremento de masa por unidad de área acumulado en cada ciclo de ensayo (Δw_{ac}). Se muestra la diferencia porcentual entre el máximo y mínimo Δw_{ac} de cada ciclo.

Del gráfico se observa que la diferencia entre el máximo y mínimo Δw_{ac} en términos porcentuales va decreciendo a medida que las muestras acumulan más ciclos. Dado que los Δw_{ac}

son en base a las Δw_i , este gráfico presenta un comportamiento semejante al del gráfico de la Figura 4.6; a diferencia de esta última, en este gráfico (Figura 4.8) las muestras en su primer ciclo ($i=70$ h) presentan un 100 % de diferencia entre el mínimo y máximo incremento, esto se debe porque para este gráfico se consideraron todos los incrementos, independientemente de la temperatura de ensayo. Por otro lado, las muestras que acumularon 7 ciclos ($i=7*70 = 490$ h) presentan una diferencia de 13 %, casualmente la misma diferencia que la Figura 4.6 aunque son otras muestras.

En la Figura 4.9 se presenta el mismo gráfico, pero únicamente considerando las muestras cuyos ciclos se ensayaron a 343 °C.

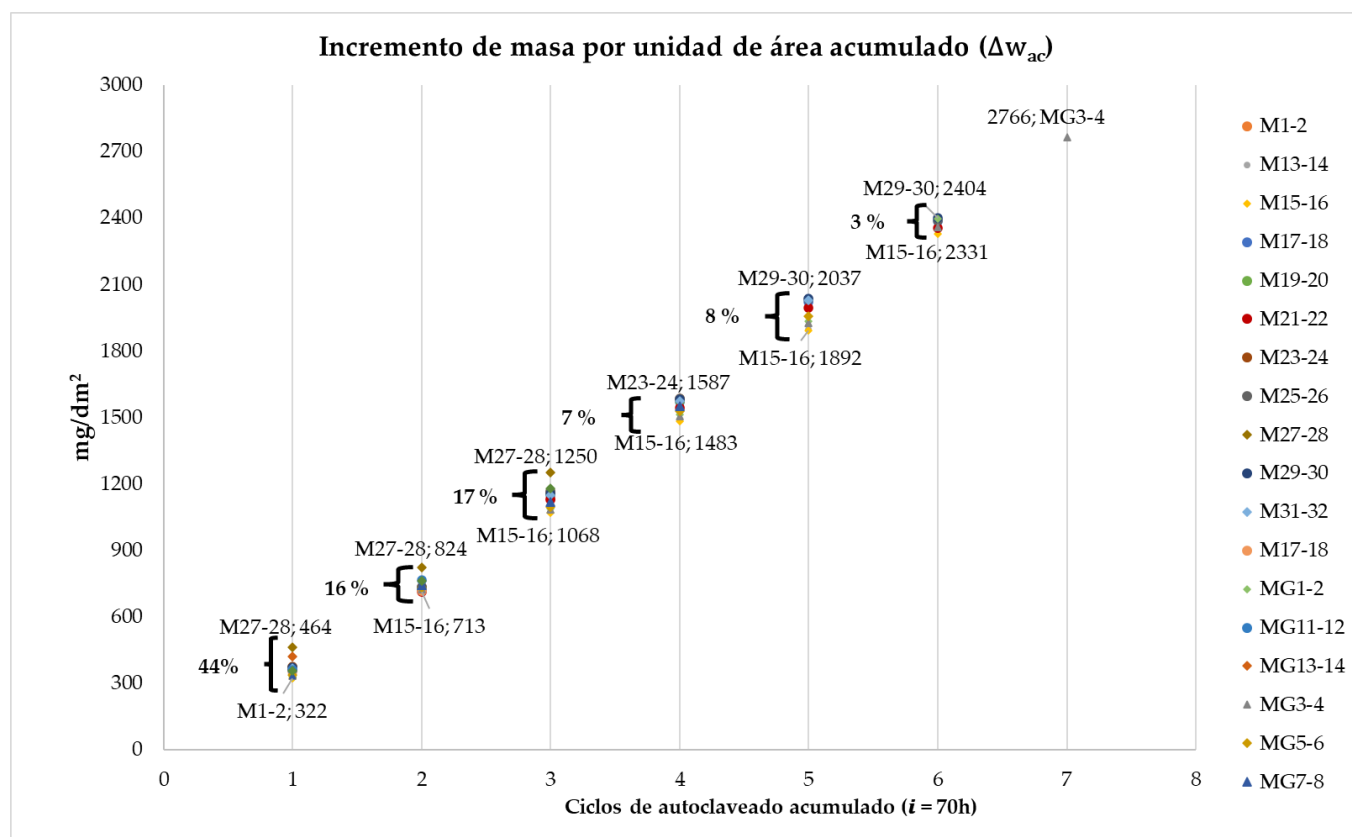


Figura 4. 9 - Incremento de masa por unidad de área acumulado en cada ciclo de ensayo (Δw_{ac}), para ensayos a 343° C. Se muestra la diferencia porcentual entre el máximo y mínimo Δw_{ac} de cada ciclo.

De este gráfico podemos observar mayor homogeneidad de los Δw_{ac} entre las muestras, al igual que los gráficos anteriores, presentan menor diferencia porcentual entre el máximo y mínimo cuantos más ciclos de autoclaveado acumulan. Las muestras con 1 ciclo de ensayo

presentan una diferencia entre el máximo y mínimo de 44 % (el mismo que de la Figura 4.6) y las muestras con 6 ciclos de ensayo presentan una diferencia de 3 %. En este gráfico no se presenta la muestra con 8 ciclos (M_{3-4}) ni la de 7 ciclos (M_{11-12}), ya que uno de los ciclos de ambas muestras se ensayó a 340 °C.

Para observar mejor el comportamiento del Δw_{ac} , en la Figura 4.10 se grafica la muestra M_{G3-4} con 7 ciclos (490 h). Además, se grafican las muestras M_{11-12} y M_{3-4} para comparar los incrementos, ya que son las muestras con más ciclos de ensayo. Para el gráfico solo se consideró los incrementos obtenidos a 343 °C, por lo tanto, para la M_{11-12} no se consideró su ciclo 1 y para M_{3-4} no se consideró lo acumulado en su ciclo 2 (ciclos a 340 °C, Tabla 4.1 y 4.3).

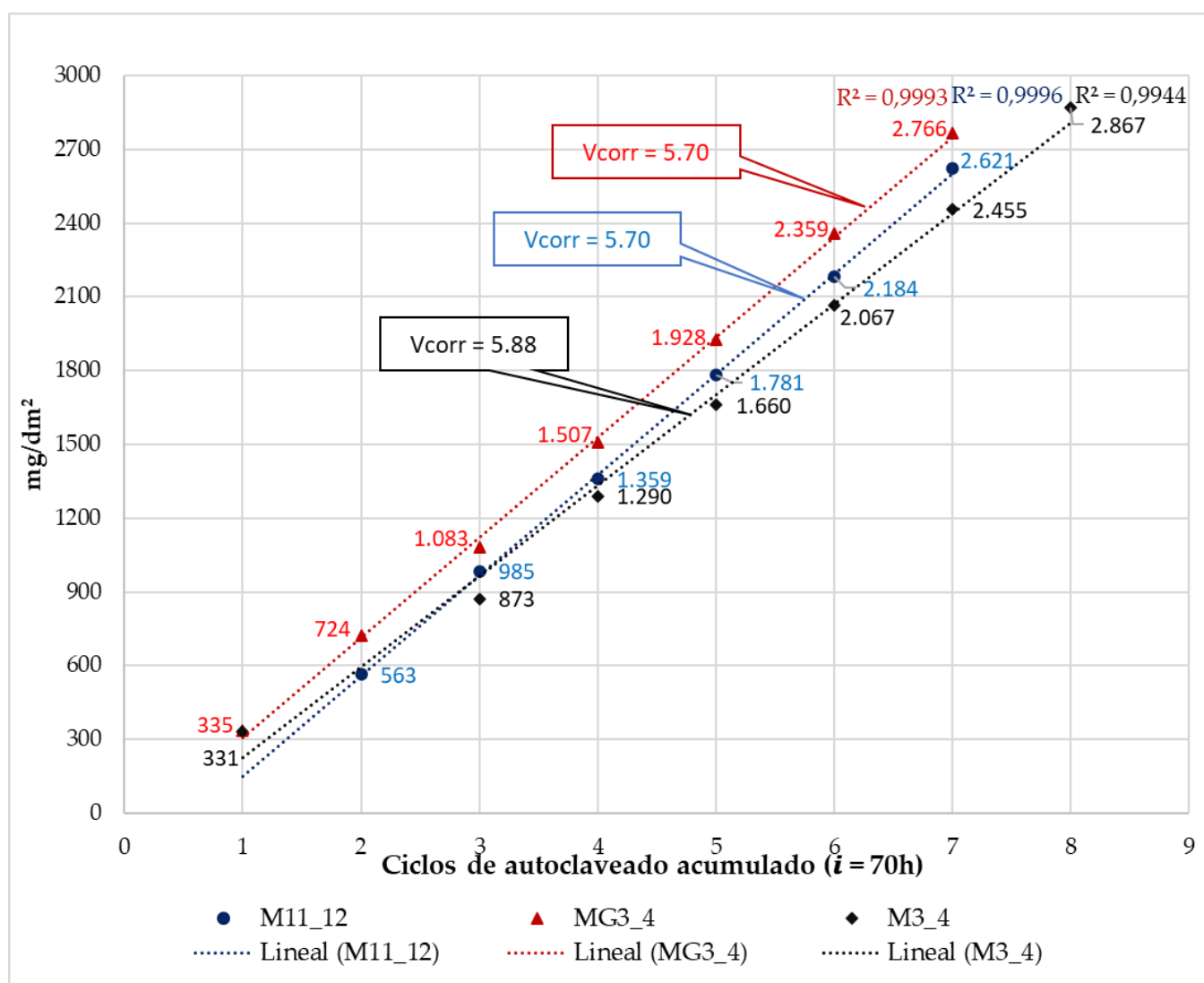


Figura 4. 10 - Incremento de masa por unidad de área acumulado (Δw_{ac}), muestras M_{11-12} , M_{G3-4} y M_{3-4} .

Del gráfico se puede observar que la muestra M_{G3-4} presenta mayores incrementos, esto se puede relacionar a que todos sus ciclos fueron ensayados a 343 °C y en cambio la M_{3-4} y M_{11-12} presentan incrementos inferiores ya que en el ciclo 2 y ciclo 1 respectivamente, fueron ensayados a 340 °C. También se observa, en el ciclo 1, la M_{G3-4} y la M_{3-4} presentan un incremento similar, pero a partir del ciclo 3 la M_{3-4} presenta una diferencia ya que arrastra lo acumulado en el ciclo 2. Independientemente de la temperatura de ensayo, las 3 muestras presentan un crecimiento lineal, cuyo $R^2 \approx 1$. Y considerando las pendientes de cada una de las muestras se calculó la velocidad de corrosión, obteniendo para la muestra $M_{G3-4} = 5.70 \text{ mg/dm}^2\cdot\text{h}$, $M_{11-12} = 5.88 \text{ mg/dm}^2\cdot\text{h}$ y $M_{3-4} = 5.70 \text{ mg/dm}^2\cdot\text{h}$; siendo este cálculo más apropiado que la Ec. 2.2 ($M_{G3-4} = 6 \text{ mg/dm}^2\cdot\text{h}$, $M_{11-12} = 6 \text{ mg/dm}^2\cdot\text{h}$, $M_{3-4} = 5 \text{ mg/dm}^2\cdot\text{h}$, Tabla 4.4).

En la Figura 4.11 se grafican los incrementos de masa por unidad de área total para cada una de las muestras (valores extraídos de la columna 6 de la Tabla 4.4 en función del tiempo total (t_{Tot}), columna 4 de la Tabla 4.4).

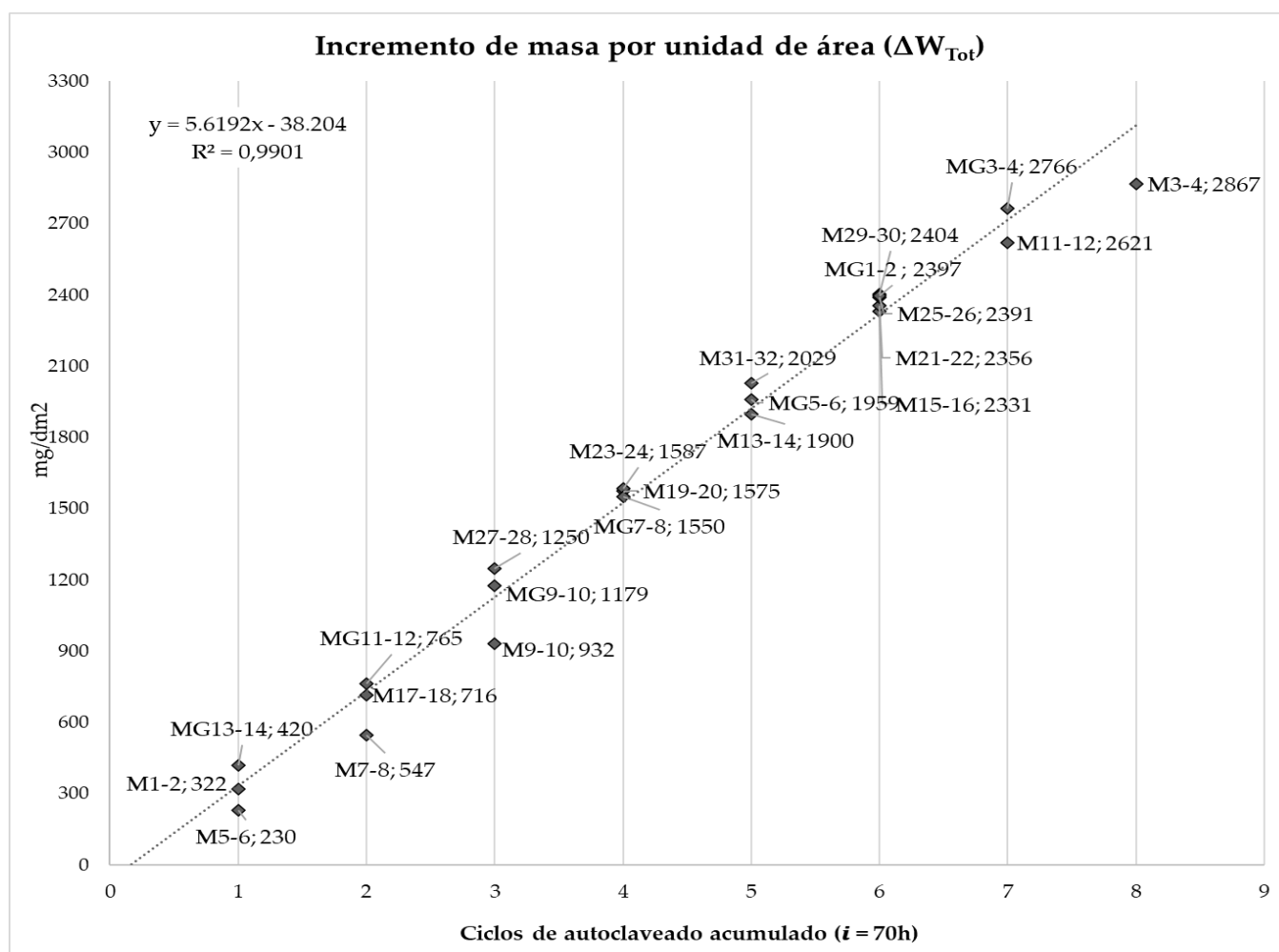


Figura 4. 11 - Incremento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}) para todas las muestras.

En el gráfico se puede observar las muestras obtenidas con sus respectivos incrementos de masa por unidad de área total, de esta manera y según los esquemas de las Tablas 4.1 y 4.2 se obtuvieron: 3 muestras con 1 ciclo (70 h); 3 muestras con 2, 3, 4 y 5 ciclos respectivamente (140 h, 210 h, 280 h y 350 h); 5 muestras con 6 ciclos (420 h) (de estas una debería haber tenido 7 ciclos y otra 8 ciclos; pero por indicios de pérdidas en la autoclave y por cuestiones de tiempo se decidió finalizar los ensayos); 2 muestras con 7 ciclos (490 h); y 1 muestra con 8 ciclos (560 h). Como se explicó, de cada par de muestras chicas con i ciclos acumulados una muestra se guardaba como patrón y la otra se la analizaba destructivamente; por otro lado, a esos patrones de muestras chicas se les sumaba una muestra grande con la misma cantidad de ciclos i , como patrón también. Finalmente quedó una sola muestra con 8 ciclos (560 h), esta es la muestra chica denominada M₃₋₄.

4, la cual llegó a incrementar $2867 \pm 7 \text{ mg/dm}^2$. Todas las muestras fueron evaluadas no destructivamente para conocer los espesores de óxido.

Como análisis global respecto al incremento de masa por unidad de área, se puede observar de la Figura 4.9 el crecimiento lineal del Δw_{Tot} que obtuvieron las muestras con un valor de correlación de $R^2 \approx 1$.

Por otro lado, de la Figura 4.6 se puede apreciar que los Δw_i aumentaron en todos los ciclos relativamente igual. Pero como los incrementos mínimos y los máximos presentados en cada ciclo no corresponden a la misma muestra, no se puede apreciar la influencia de ensayos previos al incremento obtenido en el ciclo i . Por lo tanto, en la Figura 4.12 se presenta la diferencia porcentual relativa de crecimiento entre ciclos para las muestras M₁₁₋₁₂, M_{G3-4} y M₃₋₄.

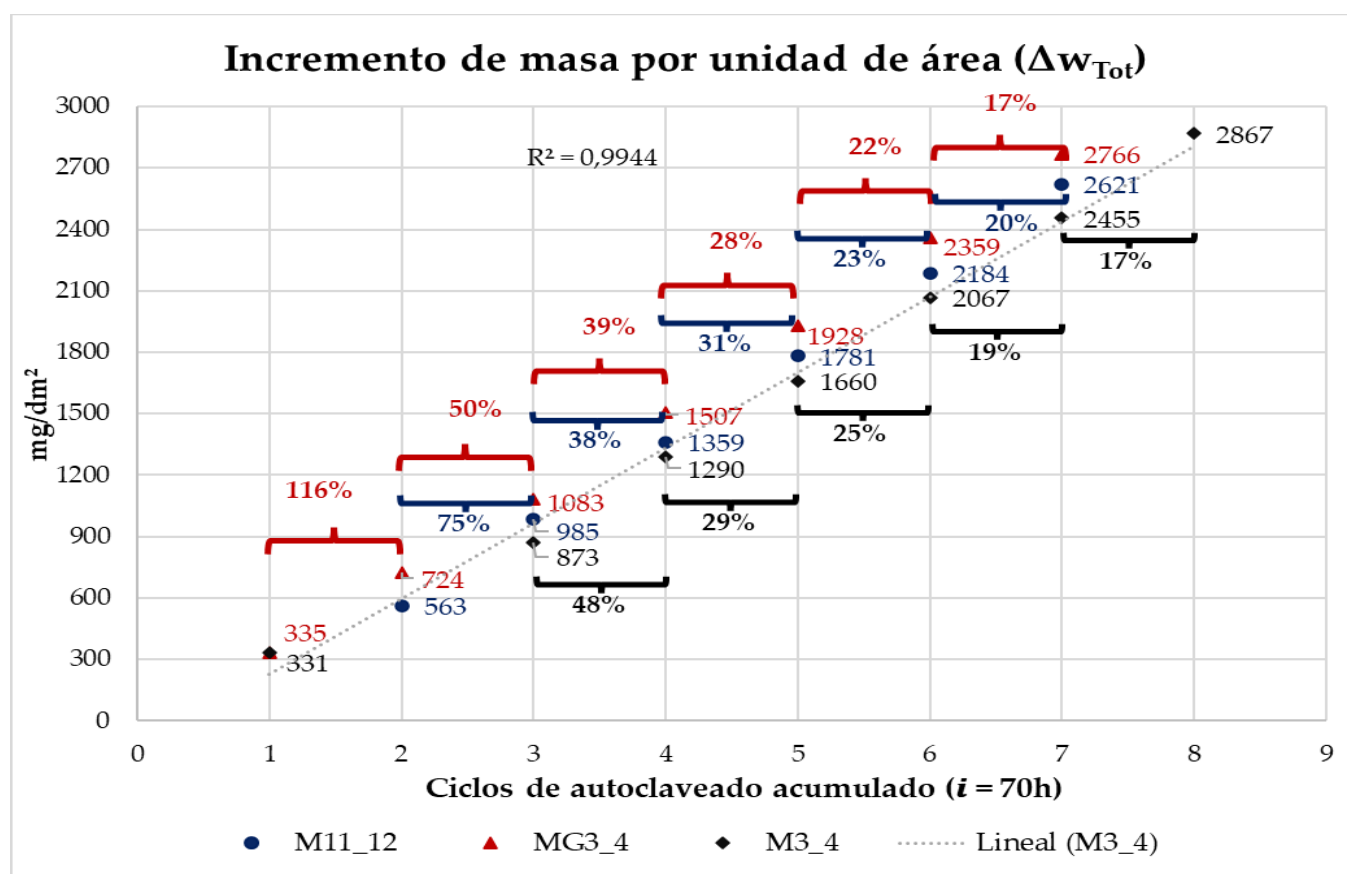


Figura 4. 12 – Incremento de masa por unidad de área acumulado (Δw_{ac}) entre ciclos para las muestras M₁₁₋₁₂, M_{G3-4} y M₃₋₄. Se muestra la diferencia porcentual del incremento relativo al ensayo anterior.

Del gráfico podemos observar que a medida que las muestras poseen mayor cantidad de ciclos de ensayos previos, el incremento de masa por unidad de área es menor en términos porcentuales relativo al ensayo anterior. Por ejemplo, la muestra M_{G3-4} pasa de tener un

incremento del 116 %, entre el ciclo 2 y 1, a un incremento del 50 % entre el ciclo 3 y 2; y si continuamos observando el incremento entre el ciclo 7 y 6 es de 17 %. Las muestras M_{3-4} y M_{11-12} también presentan un incremento porcentual menor a mayor cantidad de ciclos de ensayo, estos crecimientos son del mismo orden que la muestra M_{G3-4} . Por lo tanto, esto nos indica que si las muestras poseen i ciclos de ensayos anteriores, el Δw_i en cada ensayo va a aumentar en menor proporción en términos porcentuales; pero en términos numéricos el crecimiento se mantiene constante en cada ciclo. Como se mencionó anteriormente, el crecimiento es lineal. Por ejemplo, La muestra M_{G3-4} en cada ciclo incrementa su masa en promedio 372 ± 21 mg/dm², la muestra M_{3-4} en cada ciclo incrementa su masa en promedio 332 ± 22 mg/dm² y M_{11-12} la incrementa su masa en promedio 339 ± 33 mg/dm².

4.3. Óxidos

El aspecto de la capa de óxido formada sobre cada muestra depende del espesor de esta, consecuencia del tiempo de autoclaveado. En la Figura 4.13 se presenta el juego de patrones de muestras grandes obtenidos posterior al autoclaveado. La muestra M_{G15-16} es la muestra “blanco” sin autoclavar que se cortó del tubo del canal refrigeración. La muestra M_{G13-14} tiene 1 ciclo de autoclaveado ($i = 70$ h), se observa un óxido negro y adherente. La muestra M_{G11-12} tiene 2 ciclos (140 h), en la que se observa ampollas homogéneas en toda la muestra y un color marrón oscuro. A partir de la muestra M_{G9-10} con 3 ciclos (210 h) se observa un marrón más claro y ampollas de mayor tamaño y cantidad. En las muestras M_{G7-8} (4 ciclos, 280 h), M_{G5-6} (5 ciclos, 350 h), M_{G1-2} (6 ciclos, 420 h) y M_{G3-4} (7 ciclos, 490 h) podemos observar el incremento de tamaño y cantidad de ampollas, y un marrón más claro a medida que aumenta la cantidad de horas de autoclaveado.

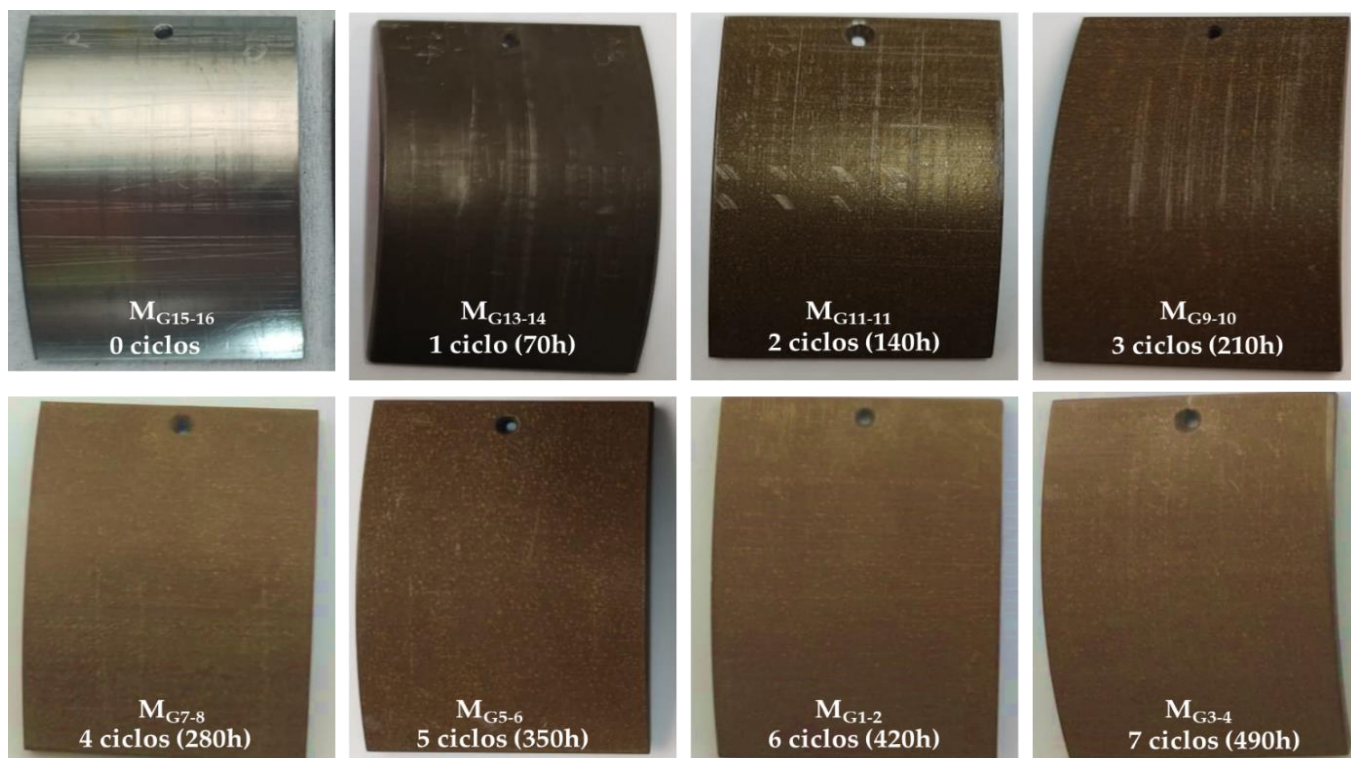


Figura 4. 13 - Aspecto del óxido de muestras grandes.

Al igual que las muestras grandes, las muestras chicas fueron cambiando de aspecto y color en función de la cantidad de ciclos/horas de autoclaveado. En la Figura 4.14 se presenta las muestras según la cantidad de ciclos de autoclaveado de manera creciente. La muestra M_{37-38} es la muestra “blanco” sin autoclavar. La muestra M_{5-6} tiene 1 ciclo de autoclaveado (70 h), en el que se observa un óxido negro, parejo y adherente; la muestra M_{17-18} tiene 2 ciclos (140 h), se observa un óxido gris oscuro; la muestra M_{27-28} tiene 3 ciclos (210h), se observa un óxido color gris-marrón con ampollas. En las muestras M_{23-24} (4 ciclos, 280 h), M_{31-32} (5 ciclos, 350 h), M_{21-22} (6 ciclos, 420 h) se mantiene las ampollas y un óxido color marrón. La muestra M_{25-26} (6 ciclos, 420 h) mantiene el color marrón y las ampollas, pero a diferencia de la muestra M_{21-22} , se observa una zona con ampollas “spalling”; en la Figura 4.15 se muestra la muestra M_{25-26} con mayor aumento.

Los aspectos encontrados en estas muestras presentan alguna similitud con los obtenidos en [8], cuyas muestras presentaron óxidos grises, y las muestras con mayor tiempo de corrosión, presentan óxidos grises blancuzcos. En el informe de medición del TC G-12 se encontró óxidos lisos y parejos de apariencia reflectante hasta espesores de óxido de 40 μm . Y en espesores de óxido mayores a 40 μm observan zonas desconectadas con desprendimientos en forma de spot.

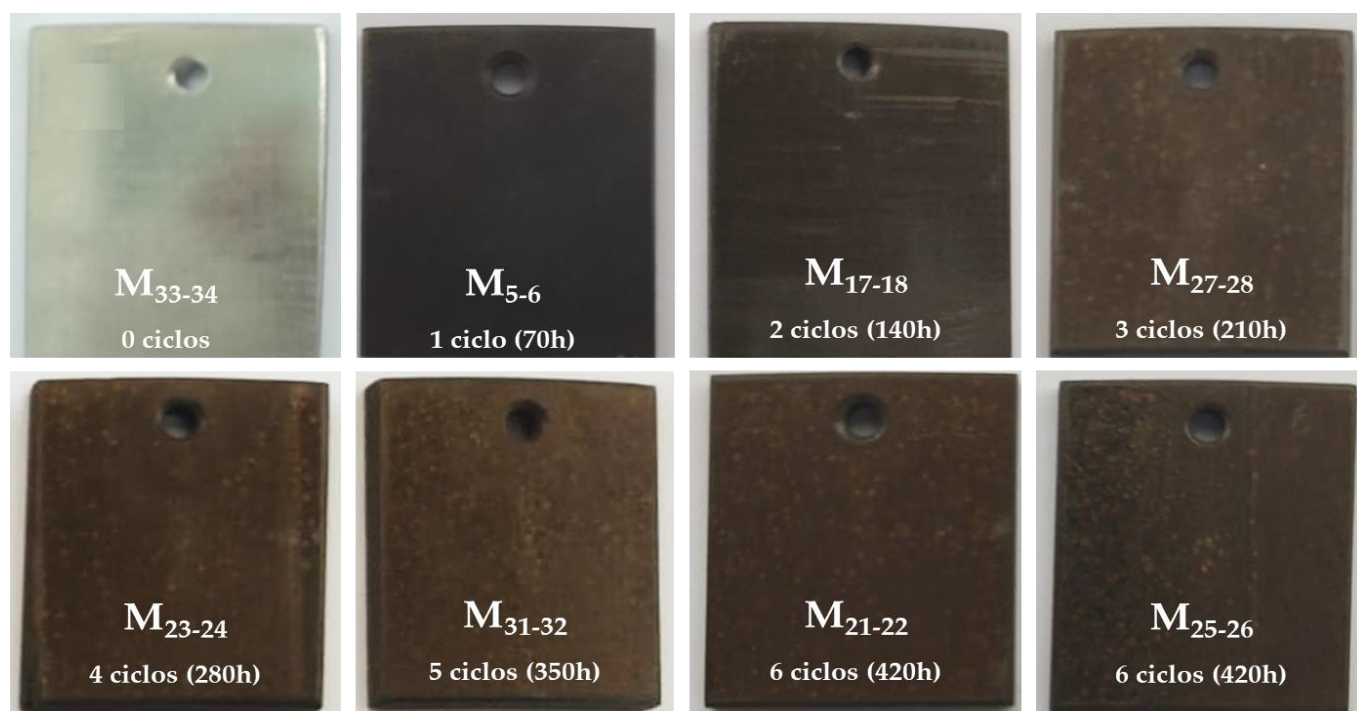


Figura 4. 14 - Aspecto del óxido en muestras chicas.



Figura 4. 15 – Muestra M₂₅₋₂₆ con ampollas sobre la cara externa del tubo.

En la Figura 4.16 se presenta el crecimiento de las capas de óxido sobre las muestras, en función de la cantidad de ciclos de autoclaveado. Como se describió anteriormente, estas muestras pertenecen a los pares que fueron designados para ser caracterizados por metalografía. Los valores de estos espesores se presentan en la Tabla 4.8.

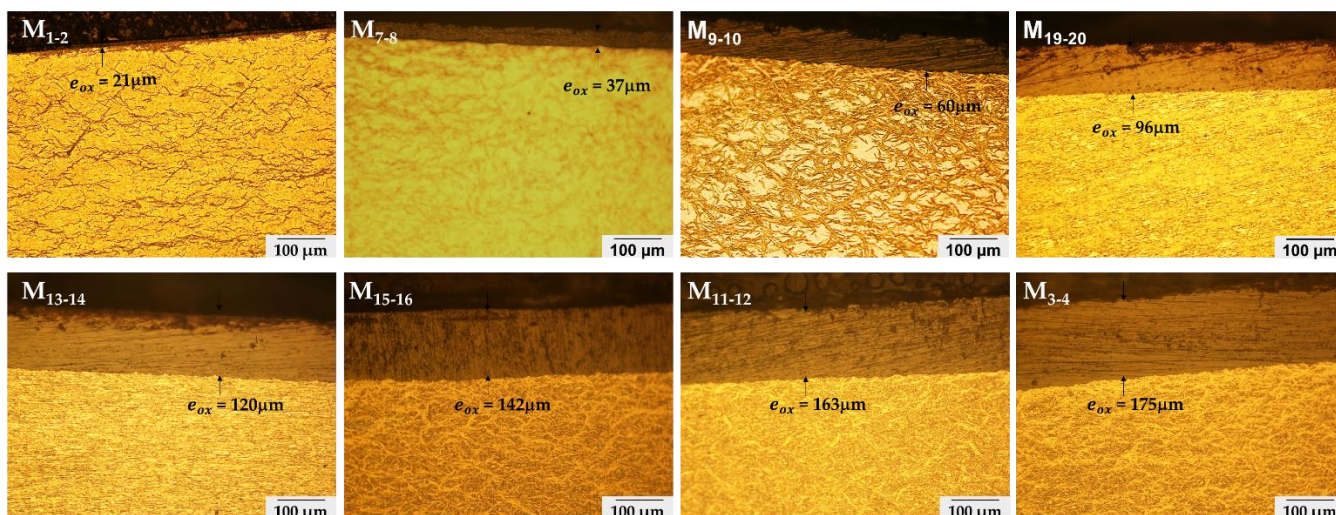


Figura 4. 16 - Capa de óxido formado en muestras chicas obtenidas mediante MO. M₁₋₂ (70 h), M₇₋₈ (140 h), M₉₋₁₀ (210 h), M₁₉₋₂₀ (280 h), M₁₃₋₁₄ (350 h), M₁₅₋₁₆ (420 h), M₁₁₋₁₂ (490 h), M₃₋₄ (560 h). Cara axial.

De la Figura 4.16 se observa un crecimiento uniforme del óxido en todas las muestras. El aspecto del óxido observado es similar a los óxidos obtenidos en el informe del CR K-21 [4], aunque los espesores obtenidos en esta tesis son superiores. En [8], los espesores de óxidos mostrados también presentan la misma uniformidad. No obstante, se observaron aspectos generales de los óxidos formados (Figura 4.17). En las imágenes podemos observar zonas de rotura del óxido en muestras con más de 3 ciclos (210 h) de autoclaveado. Las muestras con 1 y 2 ciclos (70 h y 140 h) presentaron un crecimiento de óxido más uniforme en toda la superficie. La muestra M₃₋₄ de 8 ciclos (560 h) presenta en gran parte un óxido uniforme, pero se puede apreciar zonas con rotura de óxido y cabe mencionar que en los últimos ciclos el incremento fue disminuyendo. La muestra M₁₉₋₂₀ con 4 ciclos (280 h) de autoclaveado presenta zonas totalmente sin óxido. Por otro lado, en la muestra M₁₃₋₁₄ (350 h) se observa una capa de óxido con apariencia dividida, indicando que la capa de óxido no es uniforme en todo el espesor. Estos desprendimientos también se observan en [8]. Se tiene que aclarar, que si bien al aumentar el espesor el óxido comienza a descascararse y ampollarse; parte de lo observado en cuanto a las roturas y falta de homogeneidad se puede deber a la manipulación durante la inclusión y desbaste.

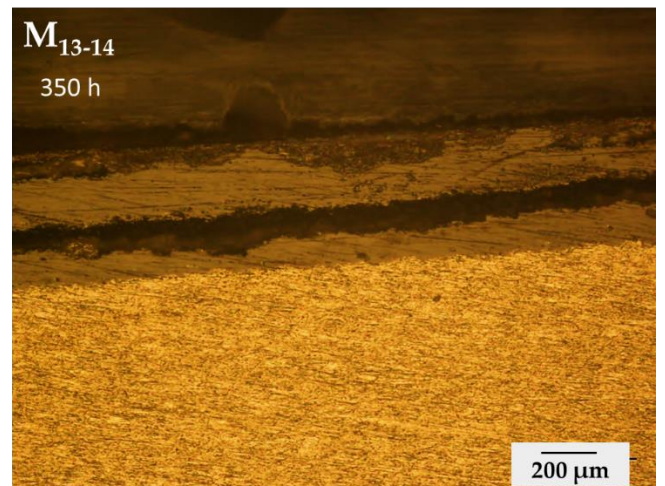
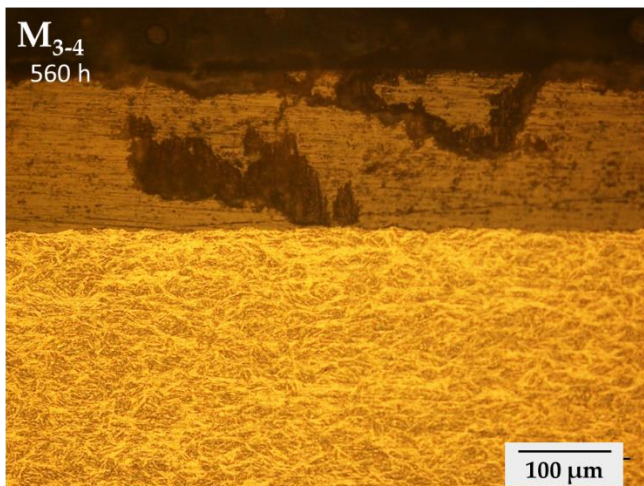
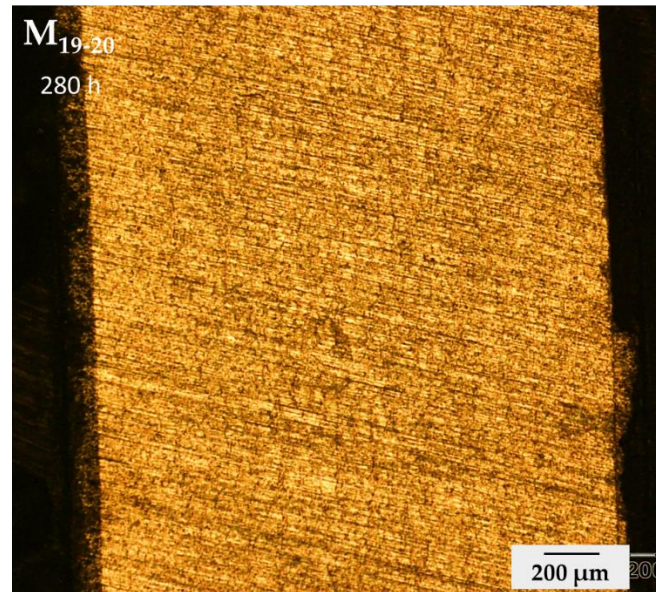
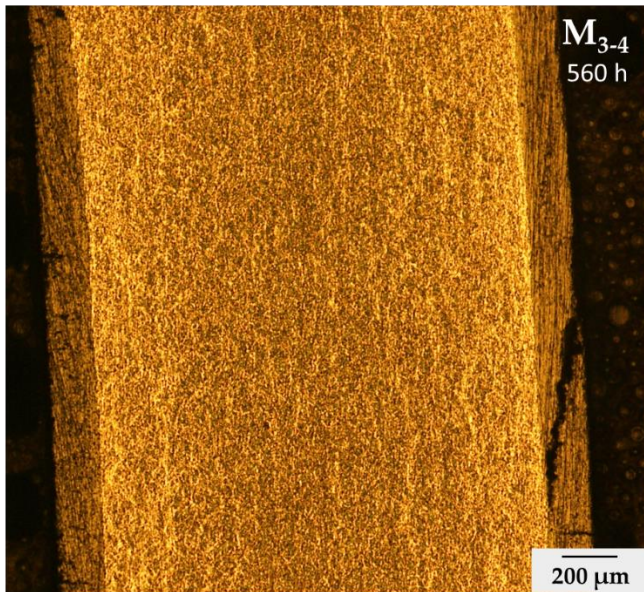


Figura 4. 17 - Roturas de la capa de óxido en algunas muestras. Cara axial.

4.4. Estimación y medición de espesores de óxido

4.4.1. Estimación de espesores de óxido por incremento de masa

A partir de los datos de la cinética de corrosión se pueden estimar los espesores de óxido (e_{ox}) formados sobre las muestras. Para este tipo de ensayos en el que se realiza corrosión acelerada en solución de LiOH el espesor se estima teniendo en cuenta la incorporación del hidrógeno.

Tal lo mencionado en la sección 2.2, en cada ciclo de autoclaveado, i , se registra el incremento de masa para calcular Δm_i (Ec. (2.3)) para cada muestra y con ello calcular $\Delta w_i = \frac{\Delta m_i}{A_p}$ (Ec. (2.2)). A partir de ello se tiene $\Delta m_{Tot} = \sum \Delta m_i$ y $\Delta w_{Tot} = \sum \Delta w_i$ (valores presentados en la sexta columna de la Tabla 4.4). Con los Δm_{Tot} , la concentración final de hidrógeno incorporado por muestra $[H_f]_{ppm}$ y la concentración inicial de hidrógeno $[H_i]_{ppm}$ se puede obtener una expresión para los espesores de óxido.

Si para cada muestra se llama m_H a la masa total de hidrógeno incorporado, $m_{Zry-4\ S/O}$ a la masa de m_{Zry-4} sin oxidar, m_{ZrO_2} a la masa de óxido formado, se tienen las siguientes relaciones:

$$m_H = m_{Zry-4\ S/O} \cdot ([H_f]_{ppm} - [H_i]_{ppm}) \cdot 1 \times 10^{-6} \quad (4.3)$$

tanto m_H , $m_{Zry-4\ S/O}$ y m_{ZrO_2} son desconocidos, pero se tiene

$$m_{Zry-4\ S/O} = m_i + \Delta m_{Tot} - m_{ZrO_2} \quad (4.4)$$

reemplazando la Ec. (4.4) en la Ec. (4.3), queda

$$m_H = (m_i + \Delta m_{Tot} - m_{ZrO_2}) \cdot ([H_f]_{ppm} - [H_i]_{ppm}) \cdot 1 \times 10^{-6} \quad (4.5)$$

cuyas masas se expresan en gramos.

Además, la masa total de oxígeno en cada muestra se puede obtener como:

$$m_O = \Delta m_{Tot} - m_H \quad (4.6)$$

Por otro lado, podemos relacionar m_{ZrO_2} con m_O mediante la fórmula de ZrO_2 , que por cada 123.2 g de óxido se incorpora 32 g de oxígeno:

$$m_O = \frac{32}{123.2} \cdot m_{ZrO_2} \quad (4.7),$$

con Ec. (4.5), Ec. (4.6) y Ec. (4.7) se obtiene una expresión para la masa total del óxido formado:

$$m_{ZrO_2} = \frac{\Delta m_{Tot} - (m_i + \Delta m_{Tot}) \cdot ([H_f]_{ppm} - [H_i]_{ppm}) \cdot 1 \times 10^{-6}}{\frac{32}{123.2} - ([H_f]_{ppm} - [H_i]_{ppm}) \cdot 1 \times 10^{-6}} \quad (4.8).$$

Para la Ec. (4.7) se tomaron los valores de 32 g y 123.2 g para las masas molares del O_2 y del ZrO_2 , respectivamente.

Con m_{ZrO_2} y la densidad del ZrO_2 , (5.72 g/cm³) se obtiene el volumen de óxido formado durante la corrosión:

$$V_{ZrO_2} = \frac{m_{ZrO_2}}{\delta_{ZrO_2}} \quad (4.9)$$

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

$$V_{ZrO_2} = 2e_{ox} \cdot [l_1 h + l_1 l_2 + l_2 h - \pi (r^2 + hr)] + e_{ox}^2 \cdot [-4(l_1 + h + l_2) + \pi (h + 4r)] + e_{ox}^3 (8 - 2\pi) \quad (4.10)$$

donde l_1 , l_2 y h son las dimensiones de los lados y del espesor de cada muestra y r es el radio de los agujeros hechos en las probetas para colgarlas dentro del liner (Figura 3.2). Los espesores de óxido calculados de esta manera corresponden a valores promedios sobre la superficie de las

muestras. Para estos cálculos se desprecia el oxígeno absorbido por el metal; la determinación de la cantidad de oxígeno absorbido es muy dificultosa, especialmente a temperaturas menores que 400 °C [1].

Los espesores de óxido pueden calcularse también [6], considerando el incremento total acumulado de masa de oxígeno incorporado por unidad de área de cada muestra $\Delta w_{O_{Tot}}$:

$$e_{ox_{Tot}} = \frac{1\mu m \cdot \Delta w_{O_{Tot}}}{14.9 \text{ mg/dm}^2} \quad (4.11)$$

donde

$$\Delta w_{Tot} = \sum \Delta w_{O_i} = \frac{m_o}{A_p} \quad (4.12)$$

para el cálculo de $\Delta w_{O_{Tot}}$ se utiliza Ec. (4.7) con m_{ZrO_2} obtenida por Ec. (4.8). Y A_p área de la muestra Ec. 3.2.

Los resultados experimentales de [8] muestran los valores obtenidos del e_{ox} utilizando las Ec. (4.10) y Ec. (4.11) para muestras de Zr_{y-4} autoclaveadas en solución de 1 M de LiOH a 343 °C. Se observa que los valores son similares entre sí, cuyas diferencias son menores a 4 μm ; a pesar de que Ec. (4.10) tiene en cuenta el espesor de óxido formado en la superficie real, incluso en los agujeros realizados a las muestras. Además, describe otra forma aproximada de calcular $e_{ox_{Tot}}$ Ec. (4.13) para los casos donde no se conocen los valores de m_H y tampoco los valores de pickup.

$$e_{ox_{Tot}} \cong \frac{1\mu m \cdot \Delta w_{Tot}}{14.9 \text{ mg/dm}^2} \quad (4.13)$$

Las Ec. (4.11) y EC. (4.13) son las más utilizadas en trabajos de corrosión de Zr y sus aleaciones en autoclave.

En base a los datos obtenidos de los autoclaveados, en primer lugar, se calculó el $e_{ox_{Tot}}$ considerando el incremento de masa acumulada por unidad de área por cada muestra, con las Ec. (4.13). En la Tabla 4.6 se presentan estos espesores para cada una de las muestras. La primera columna indica la muestra ensayada; la segunda la cantidad de ciclos de autoclaveado

total; la tercera el tiempo total de autoclaveado, la cuarta el espesor de óxido estimado y la quinta el aumento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}).

Muestras	Ciclos Totales	Tiempo (h) t_{Tot}	Espesor de óxido <i>Ec. (4.13)</i> e_{oxTot} (μm)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
M ₃₃₋₃₄	0			
M _{G15-16}	0			
M ₁₋₂	1	70 ± 1	22 ± 2	322 ± 2
M ₅₋₆	1*	70 ± 1	15 ± 2	230 ± 2
M _{G13-14}	1	70 ± 1	28 ± 1	420 ± 1
M ₁₇₋₁₈	2	140 ± 1	48 ± 2	716 ± 2
M ₇₋₈	2*	140 ± 1	37 ± 3	547 ± 3
M _{G11-12}	2	140 ± 1	51 ± 1	765 ± 1
M ₂₇₋₂₈	3	215 ± 1	84 ± 5	1250 ± 5
M ₉₋₁₀	3*	215 ± 1	63 ± 3	932 ± 3
M _{G9-10}	3	210 ± 1	79 ± 1	1179 ± 1
M ₁₉₋₂₀	4	285 ± 1	106 ± 5	1575 ± 5
M ₂₃₋₂₄	4	285 ± 1	107 ± 5	1587 ± 5
M _{G7-8}	4	285 ± 1	104 ± 1	1550 ± 1
M ₁₃₋₁₄	5	355 ± 1	128 ± 5	1900 ± 5
M ₃₁₋₃₂	5	355 ± 1	136 ± 6	2029 ± 6
M _{G5-6}	5	355 ± 1	132 ± 2	1959 ± 2
M ₁₅₋₁₆	6	425 ± 1	156 ± 6	2331 ± 6
M ₂₁₋₂₂	6	425 ± 1	158 ± 6	2356 ± 6
M ₂₅₋₂₆	6	425 ± 1	160 ± 6	2391 ± 6
M ₂₉₋₃₀	6	425 ± 1	161 ± 6	2404 ± 6
M _{G1-2}	6	425 ± 1	161 ± 2	2397 ± 2
M ₁₁₋₁₂	7*	495 ± 1	176 ± 6	2621 ± 6
M _{G3-4}	7	495 ± 1	186 ± 2	2766 ± 2
M ₃₋₄	8*	565 ± 1	192 ± 7	2867 ± 7

Tabla 4. 6 - Estimación del espesor de óxido en μm obtenido considerando el incremento de masa por unidad de área. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.

De la Tabla 4.6 se observan espesores de óxido entre 15 μm y 192 μm para muestras con 1 ciclo ($t_{Tot} = 70$ h) y 8 ciclos ($t_{Tot} = 565$ h)) de ensayos respectivamente. Las muestras ensayadas con ciclos a 340 °C presentan menores espesores que las muestras ensayadas con ciclos a 343 °C, con la misma cantidad de ciclos totales: esto se evidencia en la muestra M₅₋₆ con 1 ciclo ($t_{Tot} = 70$ h) de ensayo, cuyo espesor de óxido es de 15 μm a diferencia de las muestras M₁₋₂ y M_{G13-14} que

presentan espesores de 22 μm y 28 μm respectivamente; y en la muestra M_{7-8} con 2 ciclos ($t_{Tot}=140$ h) que presenta un espesor de 37 μm a diferencia de las muestras M_{17-18} y M_{G11-12} que tienen espesores de 48 μm y 51 μm respectivamente.

Como se presentó más arriba, otra forma de calcular los espesores de óxido es la Ec. (4.11); pero se necesita las mediciones de la concentración de hidrógeno. Si bien uno de los objetivos del trabajo era medir la $[H]$ en cada una de las muestras chicas de todos los pares de esas muestras destinadas a ensayos destructivos, para luego tomar el pick up promedio y aplicarlo en los cálculos, por cuestiones de tiempo y recursos, solo se llegó a medir la $[H]$ en tres muestras chicas M_{33-34} , M_{1-2} y M_{7-8} . La $[H]$ de M_{33-34} corresponde al hidrógeno inicial del tubo ($[H_i]_{ppm}$). Con las otras mediciones se estimó el espesor de óxido utilizando la Ec. (4.11) y se comparó con los obtenidos por Ec. (4.13) para las muestras en cuestión. La Tabla 4.7 muestra los espesores de óxido estimados para las muestras M_{1-2} y M_{7-8} . La primera columna indica las muestras ensayadas; la segunda los ciclos de ensayo; la tercera el tiempo total de ensayo; la cuarta e_{oxTot} considerando el incremento de masa por unidad de área (Δw_{Tot}); la quinta el e_{oxTot} considerando el pick up del hidrógeno ($[H]_{ppm}$) y la sexta el aumento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}).

Muestras	Ciclos Totales	Tiempo (h) t_{Tot}	Espesor de óxido <i>Ec. (4.13)</i> $e_{oxTot}(\mu\text{m})$	Espesor de óxido <i>Ec. (4.11)</i> $e_{oxTot}(\mu\text{m})$	Δw_{Tot} (mg/dm²)
M₁₋₂	1	70 $\pm$ 1	22 $\pm$ 2	21 $\pm$ 4	322 $\pm$ 2
M₇₋₈	2*	140 $\pm$ 1	37 $\pm$ 3	35 $\pm$ 11	547 $\pm$ 3

Tabla 4. 7 – Estimación del espesor de óxido en μm obtenido considerando el incremento de masa por unidad de área (4.13), y corregido con el pick up de hidrógeno (4.11). * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C

De la Tabla 4.7 se observa que los espesores de óxido entre un cálculo y el otro presentan una diferencia del 5 % (1 μm) para la muestra M_{1-2} y 6 % (2 μm) para M_{7-8} . De esta manera podemos considerar los espesores de óxido calculados con Ec. (4.13) como representativos (Tabla 4.6) .

4.4.2. Determinación del espesor de óxido por CI y MO

Las mediciones de los espesores de óxido realizadas con el microscopio óptico se realizaron según sección 3.4.1. Como se mencionó anteriormente, únicamente se midieron mediante MO los espesores de óxido de las 8 muestras chicas destinadas a ser caracterizadas por metalografía. Estas mediciones fueron realizadas luego de que cada muestra haya alcanzado la cantidad de ciclos total de autoclaveado deseado. En la Tabla 4.8 se presenta el espesor de óxido medido con el ImageJ sobre las imágenes obtenidas por el MO. La primera columna indica la muestra ensayada; la segunda los ciclos de autoclaveado totales; la tercera el tiempo total de autoclaveado; la cuarta el e_{oxTot} en μm medidos en el MO y la quinta el incremento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}). Los espesores de estas muestras se pueden observar en la Figura 4.9.

Muestras	Ciclos Totales	Tiempo (h) t_{Tot}	Espesor de óxido MO e_{oxTot} (μm)	Δw_{Tot} (mg/dm^2)
M₁₋₂	1	70 ± 1	21 ± 2	322 ± 2
M₇₋₈	2*	140 ± 1	37 ± 4	547 ± 3
M₉₋₁₀	3*	215 ± 1	60 ± 3	932 ± 3
M₁₉₋₂₀	4	285 ± 1	96 ± 2	1575 ± 5
M₁₃₋₁₄	5	355 ± 1	120 ± 5	1900 ± 5
M₁₅₋₁₆	6	425 ± 1	142 ± 6	2331 ± 6
M₁₁₋₁₂	7*	495 ± 1	163 ± 4	2621 ± 6
M₃₋₄	8*	565 ± 1	175 ± 3	2867 ± 7

Tabla 4. 8 - Espesores de óxido medidos por MO. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C

De la Tabla 4.8 se observa que los espesores de óxido miden entre 21 μm y 175 μm para muestras con 1 ciclo ($t_{Tot} = 70$ h) y 8 ciclos ($t_{Tot} = 560$ h) de ensayos respectivamente. Comparando estos e_{oxTot} con los obtenidos por incremento de masa por unidad de área (columna 4, Tabla 4.6), las muestras M₁₋₂, M₇₋₈ y M₉₋₁₀ con 1, 2 y 3 ciclos de ensayo respectivamente presentan una diferencia máxima del 5% (3 μm), pero a medida que poseen más ciclos de autoclaveado, la diferencia aumenta. La muestra M₃₋₄ con 8 ciclos ($t_{Tot} = 560$ h) de autoclaveado presenta una diferencia del 10 % (17 μm), siendo esta la diferencia máxima de todas las muestras comparadas.

Las mediciones de óxido realizadas con el medidor comercial Fischer *DualScope* MP40 con la sonda ETD3.3 (sección 3.6.2) se presentan en la Tabla 4.9.

Muestras	Ciclos Totales	Tiempo (h) t_{Tot}	Espesor de óxido Fischer e_{oxTot} (μm)	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
M ₃₃₋₃₄	0			
M _{G15-16}	0			
M ₁₋₂	1	70 ± 1	25 ± 1	322 ± 2
M ₅₋₆	1*	70 ± 1	18 ± 2	230 ± 2
M _{G13-14}	1	70 ± 1	30 ± 1	420 ± 1
M ₁₇₋₁₈	2	140 ± 1	61 ± 1	716 ± 2
M ₇₋₈	2*	140 ± 1	38 ± 2	547 ± 3
M _{G11-12}	2	140 ± 1	55 ± 1	765 ± 1
M ₂₇₋₂₈	3	215 ± 1	84 ± 1	1250 ± 5
M ₉₋₁₀	3*	215 ± 1	66 ± 1	932 ± 3
M _{G9-10}	3	210 ± 1	78 ± 1	1179 ± 1
M ₁₉₋₂₀	4	285 ± 1	110 ± 1	1575 ± 5
M ₂₃₋₂₄	4	285 ± 1	112 ± 1	1587 ± 5
M _{G7-8}	4	285 ± 1	109 ± 1	1550 ± 1
M ₁₃₋₁₄	5	355 ± 1	134 ± 1	1900 ± 5
M ₃₁₋₃₂	5	355 ± 1	144 ± 1	2029 ± 6
M _{G5-6}	5	355 ± 1	132 ± 1	1959 ± 2
M ₁₅₋₁₆	6	425 ± 1	167 ± 1	2331 ± 6
M ₂₁₋₂₂	6	425 ± 1	167 ± 1	2356 ± 6
M ₂₅₋₂₆	6	425 ± 1	165 ± 1	2391 ± 6
M ₂₉₋₃₀	6	425 ± 1	170 ± 1	2404 ± 6
M _{G1-2}	6	425 ± 1	165 ± 1	2397 ± 2
M ₁₁₋₁₂	7*	495 ± 1	182 ± 1	2621 ± 6
M _{G3-4}	7	495 ± 1	188 ± 1	2766 ± 2
M ₃₋₄	8*	565 ± 1	205 ± 1	2867 ± 7

Tabla 4. 9 - Espesores de óxido medidos con el medidor comercial Fischer *DualScope* MP40. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C

De la tabla 4.9 se observan espesores de óxido totales entre 18 μm y 205 μm para muestras que recibieron entre 1 ciclo ($t_{Tot} = 70$ h) y 8 ciclos ($t_{Tot} = 560$ h) de ensayos. Los espesores medidos por esta técnica son superiores a los calculados con Ec. (4.13) (columna 4, Tabla 4.6) y

los medidos por MO (columna 4, Tabla 4.8). Comparando los $e_{ox_{Tot}}$ de la muestra M₁₋₂ con 1 ciclo de ensayo, se tiene un espesor de: 22 μm con Ec. (4.13), 21 μm con Ec. (4.11), 21 μm medido por MO y 25 μm medido con el Fischer. Por otro lado, la muestra M₃₋₄ con 8 ciclos presenta $e_{ox_{Tot}}$ de: 192 μm con Ec. (4.13), 175 μm medido con MO y 205 μm medido por el Fischer.

Si bien existen diferencias de espesores de óxido entre los diferentes cálculos y mediciones, Tablas 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9, se puede observar que existe una relación con las horas de ensayo y el incremento de masa por unidad de área. Es decir, a medida que las muestras poseen mayor cantidad de ciclos de autoclaveado u horas de ensayo, incrementa el espesor de óxido y el aumento de masa por unidad de área.

Con el objeto de comparar los valores de los espesores de óxido obtenidos por los diferentes métodos, en la Tabla 4.10 se compara los espesores de óxido totales ($e_{ox_{Tot}}$) y por ciclos (e_{ox_i}) medidos y calculados. La primera columna indica las muestras ensayadas; la segunda la cantidad de ciclos; la tercera y cuarta columna la el tiempo de ensayo de cada ciclo (t_i) y el tiempo total (t_{Tot}) respectivamente; la quinta y sexta columna contine los espesores de óxido medidos con el Fischer por ciclo (e_{ox_i}) y total para cada una de las muestras ($e_{ox_{Tot}}$); la séptima y octava contine los espesores de óxido calculados con (Δw , Ec. (4.13)) por ciclo (e_{ox_i}) y total para cada una de las muestras ($e_{ox_{Tot}}$) respectivamente; la novena contiene los espesores de óxido medidos con MO en las muestras que corresponden; y la décima contiene el aumento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}). Las mediciones con Fischer y los espesores estimados por Δw , fueron realizados posterior a cada ciclo de autoclaveado e_{ox_i} , los mismos se obtuvieron restando lo último medido y el acumulado anterior, es decir, a la medición final se le resto el espesor acumulado antes de ese último ciclo. Mientras que el espesor total $e_{ox_{Tot}}$ es lo último medido en cada muestra. En cambio, los espesores medidos por el MO fueron realizados cuando las muestras acumularon la cantidad de ciclos totales previstos, por lo tanto, solo se presentan únicamente los ($e_{ox_{Tot}}$).

Muestras	Ciclos	Tiempo (h)		Espesor de óxido Fischer		Espesor de óxido Ec. (4.13)		Espesor de óxido MO	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
		t_i	t_{Tot}	e_{ox_i} (μm)	e_{oxTot} (μm)	e_{ox_i} (μm)	e_{oxTot} (μm)	e_{oxTot} (μm)	
M ₃₃₋₃₄	0								
M _{G15-16}	0								
M ₁₋₂	1	70 ± 1	70 ± 1	25 ± 1	25 ± 1	22 ± 2	22 ± 2	21 ± 2	322 ± 2
M ₅₋₆	1*	70 ± 1	70 ± 1	18 ± 2	18 ± 2	15 ± 2	15 ± 2		230 ± 2
M _{G13-14}	1	70 ± 1	70 ± 1	30 ± 1	30 ± 1	28 ± 1	28 ± 1		420 ± 1
M ₁₇₋₁₈	1	70 ± 1	140 ± 1	33 ± 1	61 ± 1	24 ± 2	48 ± 2		716 ± 2
	2	70 ± 1		28 ± 1		24 ± 2			
M ₇₋₈	1*	70 ± 1	140 ± 1	18 ± 1	38 ± 2	15 ± 1	37 ± 3	37 ± 4	547 ± 3
	2	70 ± 1		19 ± 2		22 ± 2			
M _{G11-12}	1	70 ± 1	140 ± 1	28 ± 1	55 ± 1	24 ± 1	51 ± 1		765 ± 1
	2	70 ± 1		27 ± 1		27 ± 1			
M ₂₇₋₂₈	1	75 ± 1	215 ± 1	27 ± 1	84 ± 1	31 ± 3	84 ± 5		1250 ± 5
	2	70 ± 1		26 ± 1		24 ± 2			
	3	70 ± 1		31 ± 1		29 ± 3			
M ₉₋₁₀	1*	70 ± 1	215 ± 1	18 ± 1	66 ± 1	15 ± 1	63 ± 3	60 ± 3	932 ± 3
	2	70 ± 1		22 ± 2		22 ± 2			
	3	75 ± 1		26 ± 1		26 ± 2			
M _{G9-10}	1	70 ± 1	210 ± 1	25 ± 1	78 ± 1	24 ± 1	79 ± 1		1179 ± 1
	2	70 ± 1		27 ± 1		27 ± 1			
	3	70 ± 1		26 ± 1		28 ± 1			
M ₁₉₋₂₀	1	75 ± 1	285 ± 1	26 ± 1	110 ± 1	25 ± 2	106 ± 5	96 ± 2	1575 ± 5
	2	70 ± 1		28 ± 1		24 ± 2			
	3	70 ± 1		29 ± 1		29 ± 3			
	4	70 ± 1		27 ± 1		28 ± 3			
M ₂₃₋₂₄	1	75 ± 1	285 ± 1	26 ± 1	112 ± 1	25 ± 2	107 ± 5		1587 ± 5
	2	70 ± 1		28 ± 1		24 ± 2			
	3	70 ± 1		30 ± 1		29 ± 3			
	4	70 ± 1		28 ± 1		28 ± 3			
M _{G7-8}	1	70 ± 1	285 ± 1	25 ± 3	109 ± 1	22 ± 1	104 ± 1		1550 ± 1
	2	75 ± 1		26 ± 1		28 ± 1			
	3	70 ± 1		27 ± 1		25 ± 1			
	4	70 ± 1		31 ± 1		29 ± 1			
M ₁₃₋₁₄	1	70 ± 1	355 ± 1	25 ± 2	134 ± 1	22 ± 2	128 ± 5	120 ± 5	1900 ± 5
	2	75 ± 1		23 ± 1		26 ± 2			
	3	70 ± 1		31 ± 1		24 ± 2			
	4	70 ± 1		29 ± 1		28 ± 3			

Muestras	Ciclos	Tiempo (h)		Espesor de óxido Fischer		Espesor de óxido Ec. (4.13)		Espesor de óxido MO	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
		t_i	t_{Tot}	e_{ox_i} (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	e_{ox_i} (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	
	5	70 ± 1		26 ± 1		27 ± 3			
M₃₁₋₃₂	1	75 ± 1	355 ± 1	27 ± 1	144 ± 1	25 ± 2	136 ± 6		2029 ± 6
	2	70 ± 1		26 ± 1		24 ± 2			
	3	70 ± 1		29 ± 1		28 ± 3			
	4	70 ± 1		29 ± 1		28 ± 3			
	5	70 ± 1		34 ± 1		31 ± 3			
M_{G5-6}	1	70 ± 1	355 ± 1	25 ± 2	132 ± 1	23 ± 1	132 ± 2		1959 ± 2
	2	75 ± 1		26 ± 1		26 ± 1			
	3	70 ± 1		26 ± 1		25 ± 1			
	4	70 ± 1		29 ± 1		29 ± 1			
	5	70 ± 1		26 ± 1		29 ± 1			
M₁₅₋₁₆	1	70 ± 1	425 ± 1	25 ± 2	167 ± 1	22 ± 2	156 ± 6	142 ± 6	2331 ± 6
	2	75 ± 1		26 ± 1		26 ± 2			
	3	70 ± 1		29 ± 1		24 ± 2			
	4	70 ± 1		30 ± 1		28 ± 3			
	5	70 ± 1		26 ± 1		27 ± 3			
	6	70 ± 1		32 ± 1		29 ± 3			
M₂₁₋₂₂	1	75 ± 1	425 ± 1	26 ± 1	167 ± 1	24 ± 2	158 ± 6		2356 ± 6
	2	70 ± 1		27 ± 1		23 ± 2			
	3	70 ± 1		28 ± 1		28 ± 3			
	4	70 ± 1		26 ± 1		28 ± 3			
	5	70 ± 1		33 ± 1		30 ± 3			
	6	70 ± 1		28 ± 1		24 ± 2			
M₂₅₋₂₆	1	75 ± 1	425 ± 1	25 ± 1	165 ± 1	24 ± 2	160 ± 6		2391 ± 6
	2	70 ± 1		30 ± 1		25 ± 2			
	3	70 ± 1		30 ± 1		29 ± 3			
	4	70 ± 1		23 ± 1		28 ± 3			
	5	70 ± 1		32 ± 1		30 ± 3			
	6	70 ± 1		25 ± 1		24 ± 2			
M₂₉₋₃₀	1	75 ± 1	425 ± 1	26 ± 1	170 ± 1	25 ± 2	161 ± 6		2404 ± 6
	2	70 ± 1		26 ± 1		24 ± 2			
	3	70 ± 1		32 ± 1		29 ± 3			
	4	70 ± 1		25 ± 1		28 ± 3			
	5	70 ± 1		35 ± 1		31 ± 3			
	6	70 ± 1		27 ± 1		25 ± 2			

Muestras	Ciclos	Tiempo (h)		Espesor de óxido Fischer		Espesor de óxido Ec. (4.13)		Espesor de óxido MO	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
		t_i	t_{Tot}	e_{ox_i} (μm)	e_{oxTot} (μm)	e_{ox_i} (μm)	e_{oxTot} (μm)	e_{oxTot} (μm)	
M_{G1-2}	1	70 ± 1	425 ± 1	24 ± 1	165 ± 1	22 ± 1	161 ± 2		2397 ± 2
	2	75 ± 1		27 ± 1		26 ± 1			
	3	70 ± 1		27 ± 1		24 ± 1			
	4	70 ± 1		28 ± 1		28 ± 1			
	5	70 ± 1		26 ± 1		28 ± 1			
	6	70 ± 1		34 ± 1		31 ± 1			
M₁₁₋₁₂	1*	70 ± 1	495 ± 1	18 ± 2	182 ± 1	16 ± 2	176 ± 6	163 ± 4	2621 ± 6
	2	70 ± 1		21 ± 2		22 ± 2			
	3	75 ± 1		26 ± 1		28 ± 3			
	4	70 ± 1		32 ± 1		25 ± 2			
	5	70 ± 1		30 ± 1		28 ± 3			
	6	70 ± 1		24 ± 1		27 ± 3			
	7	70 ± 1		31 ± 1		29 ± 3			
M_{G3-4}	1	70 ± 1	495 ± 1	25 ± 2	188 ± 1	23 ± 1	186 ± 2		2766 ± 2
	2	75 ± 1		27 ± 1		26 ± 1			
	3	70 ± 1		25 ± 1		24 ± 1			
	4	70 ± 1		28 ± 1		29 ± 1			
	5	70 ± 1		28 ± 1		28 ± 1			
	6	70 ± 1		30 ± 1		29 ± 1			
	7	70 ± 1		27 ± 1		27 ± 1			
M₃₋₄	1	70 ± 1	565 ± 1	26 ± 2	205 ± 1	22 ± 2	192 ± 7	175 ± 3	2867 ± 7
	2*	70 ± 1		15 ± 2		14 ± 1			
	3	70 ± 1		24 ± 2		22 ± 2			
	4	75 ± 1		28 ± 1		28 ± 3			
	5	70 ± 1		34 ± 1		25 ± 2			
	6	70 ± 1		29 ± 1		27 ± 3			
	7	70 ± 1		23 ± 1		26 ± 2			
	8	70 ± 1		27 ± 1		28 ± 3			

Tabla 4. 10 - Espesores de óxido por ciclos de ensayo y totales, calculados y medidos por diferentes métodos.
*ciclos ensayados a 340 °C.

De la Tabla 4.10 se observa que los espesores de óxido total (e_{oxTot}) calculados por el incremento de masa por unidad de área (columna 8) presentan espesores menores a los medidos por el Fischer (columna 6) y mayores a los medidos por MO (columna 9). Por lo tanto, los valores

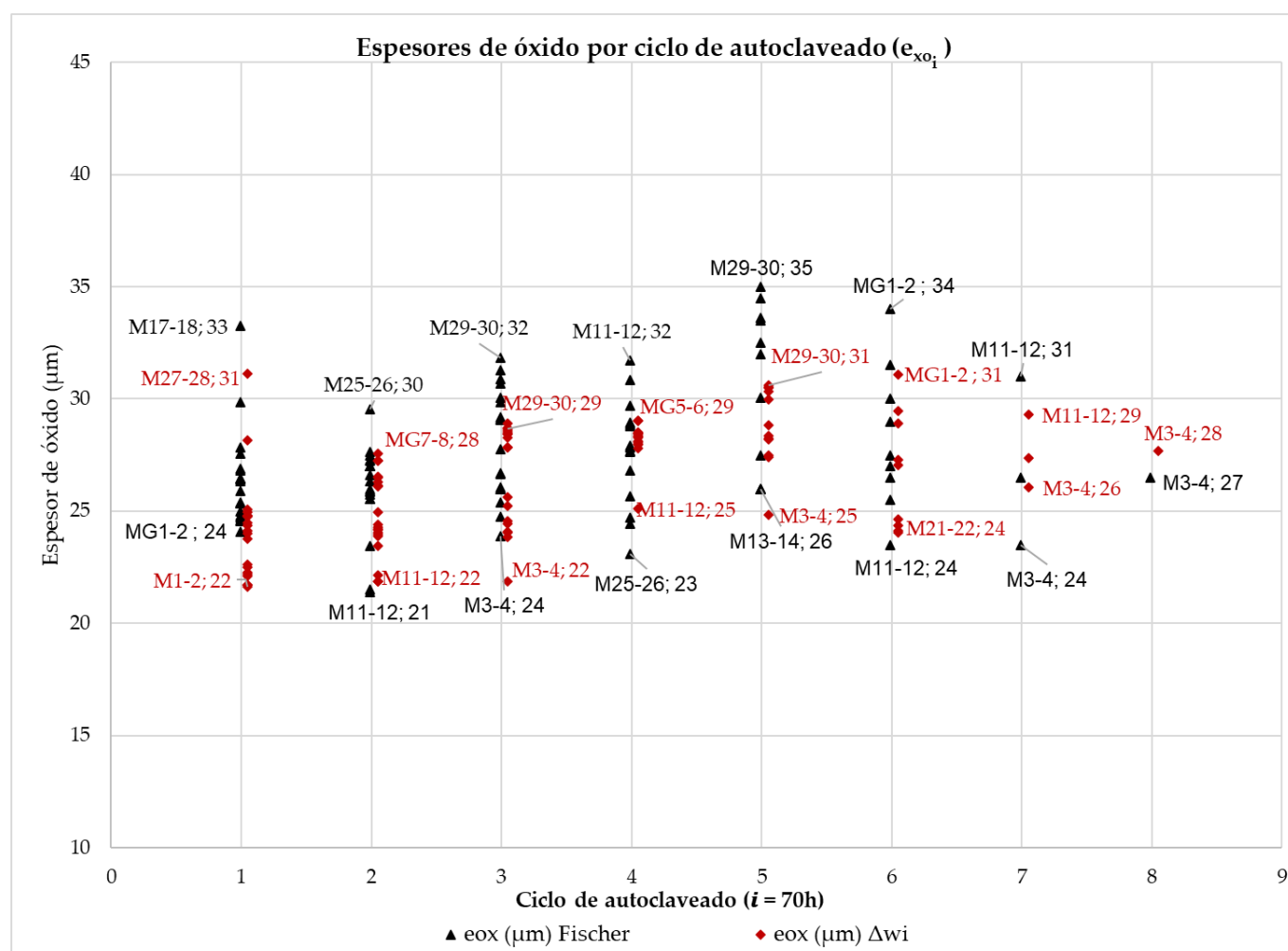
más altos de los espesores se obtuvieron con el Fischer, seguido por los calculados por incremento de masa por unidad de área y por ultimo los medidos por MO. Los valores relativamente bajos de las mediciones por el MO pueden relacionarse a que el óxido se quiebre o descascare en el proceso de lijado manual e incluso en la inclusión para la preparación de la muestra para microscopía (Figura 4.16; M₁₉₋₂₀).

Los espesores de óxido medidos en el CR G-12 [5] fueron obtenidos por MO y un equipo Fischer, similar al utilizado aquí (CI). En este caso, las mediciones por el Fischer en la zona superior del TC fueron superiores al del MO, al igual que las mediciones de esta tesis; pero las mediciones en la zona media e inferior fueron superiores las obtenidas por MO. En [8], los espesores de óxido fueron calculados y medidos por Ec. (4.11), MO y con el mismo equipo Fischer utilizado aquí; donde los e_{ox} medidos por el Fischer fueron superiores a los calculados con el pick up del hidrógeno (Ec. 4.11), y los e_{ox} de este último fueron superior a los medidos por el MO; la misma relación que las obtenidas en este trabajo.

Resumiendo, para los e_{oxTot} de la Tabla 4.10, se tiene: espesores medidos por el Fischer entre 18 μm y 205 μm ; espesores medidos por Δw_{Tot} entre 15 μm y 192 μm ; y espesores medidos por MO entre 21 μm y 175 μm . Si bien el mínimo espesor obtenido por el MO es de 21 μm , superior a los otros dos, se debe a que no son la misma muestra. Para una comparación correcta, la muestra M₁₋₂ con 1 ciclo (70 h) de ensayo presenta e_{oxTot} de: 25 μm con el Fischer, 22 μm calculado por Δw_{Tot} y 21 μm medido por MO. Los espesores obtenidos en esta tesis son superiores a los medidos en los tubos centrales de los informes (Tabla 1.10 de la sesión 1.2.1). El TC K-15 con 10.4 APP presenta espesores de óxido máximos de 103 μm y 99 μm en la cara interna y externa respectivamente, en la zona superior del tubo; el TC G-12 con 10.6 APP presenta espesores máximos en la zona inferior de 153.8 μm en la cara interna y 108.88 μm en la cara externa, pero los obtenidos por CI aún son menores (67 μm y 73 μm en la cara interna y externa respectivamente); y el TC K-21 con 6.8 APP presenta espesores de óxido máximos de 62 μm y 31 μm en la cara interna y externa respectivamente, en la zona media.

Con el objeto de observar el crecimiento de los espesores de óxido en cada ciclo de ensayo (e_{ox_i}) para cada una de las muestras, en la Figura 4.18 y Figura 4.19 se grafican los crecimientos en función de la cantidad de ciclos de ensayo (valores extraídos de la columna 5 (Fischer) y 7

(Δw_i) en función de la columna 2, Tabla 4.10). Como se explicó anteriormente, los espesores obtenidos en cada ciclo de ensayo no pudieron medirse por MO. La Figura 4.18 presenta los espesores de óxido obtenidos en los ensayos a 343 °C y además se presenta los espesores de óxido mínimos y máximos que crecen en cada ciclo de ensayo. La Figura 4.19 presenta los espesores de óxido obtenidos en los ensayos a 340 °C y los valores obtenidos.



De la Figura 4.18 se observa que los espesores obtenidos con el Fischer presentan crecimientos entre 21 μm y 35 μm ; y los medidos por incremento de masa por unidad de superficie entre 22 μm y 31 μm . En base a este gráfico se evidencia la uniformidad del crecimiento del espesor de óxido en cada uno de los ensayos realizados.

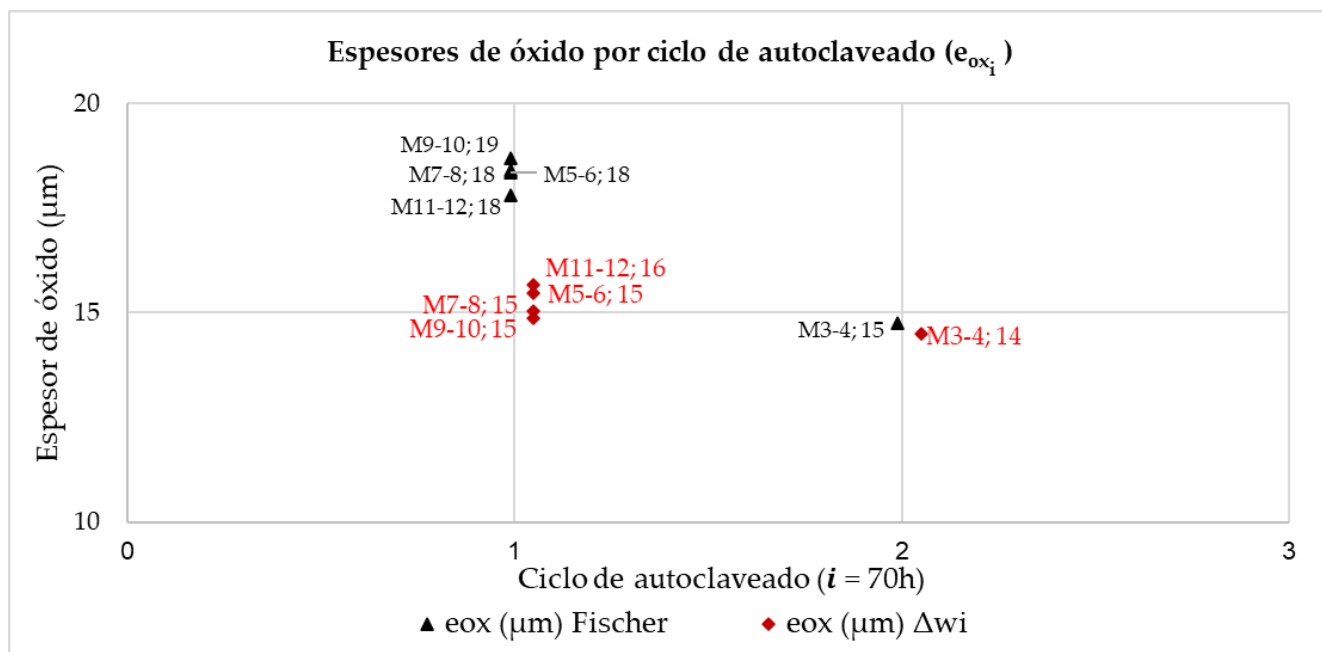


Figura 4. 19 - Espesores de óxido en cada ciclo de ensayo (e_{ox_i}), para ensayos a 340 °C.

De la Figura 4.19, ensayos realizados a 340 °C, se observa un crecimiento del espesor de óxido entre 14 μm y 16 μm ; y entre 14 μm y 19 μm para los espesores medidos con el Fischer.

La diferencia de espesores entre una temperatura y otra presenta relación con lo observado en los incrementos de masa por unidad de área (Figura 4.6 y 4.7) y la cinética de corrosión (columna 7, Tabla 4.4), donde a menor temperatura de ensayo menores son los incrementos obtenidos.

Además de presentar los crecimientos de espesores de óxido en cada ciclo de ensayo y el total de cada muestra, en la Tabla 4.11 se presenta los espesores de óxido acumulados posterior a cada ciclo de ensayo. La primera columna indica las muestras ensayadas; la segunda la cantidad de ciclos; la tercera y cuarta columna el tiempo de ensayo acumulado posterior a cada ensayo (t_{ac}) y el tiempo total (t_{Tot}) respectivamente; la quinta y sexta columna contiene los espesores de óxido medidos con el Fischer acumulado posterior a cada ensayo ciclo ($e_{ox_{ac}}$) y total para cada una de las muestras ($e_{ox_{Tot}}$); la séptima y octava continen los espesores de óxido calculados con la Ec. (4.13, Δw) acumulado posterior a cada ensayo ($e_{ox_{ac}}$) y total para cada una de las muestras ($e_{ox_{Tot}}$) respectivamente; la novena contiene los espesores de óxido total medidos con MO ($e_{ox_{Tot}}$); y la décima contiene el aumento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}).

Muestras	Ciclos	Tiempo (h)		Espesor de óxido Fischer		Espesor de óxido Ec. (4.13)		Espesor de óxido MO	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
		t _{ac}	t _{Tot}	$e_{ox_{ac}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	$e_{ox_{ac}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	
M ₃₃₋₃₄	0								
M _{G15-16}	0								
M ₁₋₂	1	70 ± 1	70 ± 1	25 ± 1	25 ± 1	22 ± 2	22 ± 2	21 ± 2	322 ± 2
M ₅₋₆	1*	70 ± 1	70 ± 1	18 ± 2	18 ± 2	15 ± 2	15 ± 2		230 ± 2
M _{G13-14}	1	70 ± 1	70 ± 1	30 ± 1	30 ± 1	28 ± 1	28 ± 1		420 ± 1
M ₁₇₋₁₈	1	70 ± 1	140 ± 1	33 ± 1	61 ± 1	24 ± 2	48 ± 2		716 ± 2
	2	140 ± 1		61 ± 1		48 ± 2			
M ₇₋₈	1*	70 ± 1	140 ± 1	18 ± 1	38 ± 2	15 ± 1	37 ± 3	37 ± 4	547 ± 3
	2	140 ± 1		38 ± 2		37 ± 2			
M _{G11-12}	1	70 ± 1	140 ± 1	28 ± 1	55 ± 1	24 ± 1	51 ± 1		765 ± 1
	2	140 ± 1		55 ± 1		51 ± 1			
M ₂₇₋₂₈	1	75 ± 1	215 ± 1	27 ± 1	84 ± 1	31 ± 3	84 ± 5		1250 ± 5
	2	145 ± 1		53 ± 1		55 ± 2			
	3	215 ± 1		84 ± 1		84 ± 3			
M ₉₋₁₀	1*	70 ± 1	215 ± 1	18 ± 1	66 ± 1	15 ± 1	63 ± 3	60 ± 3	932 ± 3
	2	140 ± 1		40 ± 2		37 ± 2			
	3	215 ± 1		66 ± 1		63 ± 2			
M _{G9-10}	1	70 ± 1	210 ± 1	25 ± 1	78 ± 1	24 ± 1	79 ± 1		1179 ± 1
	2	140 ± 1		52 ± 1		51 ± 1			
	3	210 ± 1		78 ± 1		79 ± 1			
M ₁₉₋₂₀	1	75 ± 1	285 ± 1	26 ± 1	110 ± 1	25 ± 2	106 ± 5	96 ± 2	1575 ± 5
	2	145 ± 1		54 ± 1		49 ± 2			
	3	215 ± 1		83 ± 1		77 ± 3			
	4	285 ± 1		110 ± 1		106 ± 3			
M ₂₃₋₂₄	1	75 ± 1	285 ± 1	26 ± 1	112 ± 1	25 ± 2	107 ± 5		1587 ± 5
	2	145 ± 1		54 ± 1		49 ± 2			
	3	215 ± 1		84 ± 1		78 ± 3			
	4	285 ± 1		112 ± 1		107 ± 3			
M _{G7-8}	1	70 ± 1	285 ± 1	25 ± 3	108 ± 1	22 ± 1	104 ± 1		1550 ± 1
	2	145 ± 1		51 ± 1		50 ± 1			
	3	215 ± 1		78 ± 1		75 ± 1			
	4	285 ± 1		108 ± 1		104 ± 1			
M ₁₃₋₁₄	1	70 ± 1	355 ± 1	25 ± 2	134 ± 1	22 ± 2	128 ± 5	120 ± 5	1900 ± 5
	2	145 ± 1		48 ± 1		48 ± 2			
	3	215 ± 1		79 ± 1		72 ± 2			
	4	285 ± 1		108 ± 1		100 ± 3			

Muestras	Ciclos	Tiempo (h)		Espesor de óxido Fischer		Espesor de óxido Ec. (4.13)		Espesor de óxido MO	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
		t _{ac}	t _{Tot}	$e_{ox_{ac}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	$e_{ox_{ac}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	
	5	355 ± 1		134 ± 1		128 ± 3			
M ₃₁₋₃₂	1	75 ± 1	355 ± 1	27 ± 1	144 ± 1	25 ± 2	136 ± 6		2029 ± 6
	2	145 ± 1		53 ± 1		49 ± 2			
	3	215 ± 1		82 ± 1		77 ± 3			
	4	285 ± 1		111 ± 1		106 ± 3			
	5	355 ± 1		144 ± 1		136 ± 3			
M _{G5-6}	1	70 ± 1	355 ± 1	25 ± 2	132 ± 1	23 ± 1	132 ± 2		1959 ± 2
	2	145 ± 1		51 ± 1		49 ± 1			
	3	215 ± 1		77 ± 1		74 ± 1			
	4	285 ± 1		106 ± 1		103 ± 1			
	5	355 ± 1		132 ± 1		132 ± 1			
M ₁₅₋₁₆	1	70 ± 1	425 ± 1	25 ± 2	167 ± 1	22 ± 2	156 ± 6	142 ± 6	2331 ± 6
	2	145 ± 1		51 ± 1		48 ± 2			
	3	215 ± 1		80 ± 1		72 ± 2			
	4	285 ± 1		110 ± 1		100 ± 3			
	5	355 ± 1		136 ± 1		127 ± 3			
	6	425 ± 1		167 ± 1		156 ± 3			
M ₂₁₋₂₂	1	75 ± 1	425 ± 1	26 ± 1	167 ± 1	24 ± 2	158 ± 6		2356 ± 6
	2	145 ± 1		54 ± 1		48 ± 2			
	3	215 ± 1		81 ± 1		76 ± 3			
	4	285 ± 1		107 ± 1		104 ± 3			
	5	355 ± 1		140 ± 1		134 ± 3			
	6	425 ± 1		167 ± 1		158 ± 2			
M ₂₅₋₂₆	1	75 ± 1	425 ± 1	25 ± 1	165 ± 1	24 ± 2	160 ± 6		2391 ± 6
	2	145 ± 1		54 ± 1		49 ± 2			
	3	215 ± 1		84 ± 1		78 ± 3			
	4	285 ± 1		108 ± 1		106 ± 3			
	5	355 ± 1		140 ± 1		136 ± 3			
	6	425 ± 1		165 ± 1		160 ± 2			
M ₂₉₋₃₀	1	75 ± 1	425 ± 1	26 ± 1	170 ± 1	25 ± 2	161 ± 6		2404 ± 6
	2	145 ± 1		52 ± 1		49 ± 2			
	3	215 ± 1		84 ± 1		78 ± 3			
	4	285 ± 1		108 ± 1		106 ± 3			
	5	355 ± 1		144 ± 1		137 ± 3			
	6	425 ± 1		170 ± 1		161 ± 2			
	1	70 ± 1	425 ± 1	24 ± 1	165 ± 1	22 ± 1	161 ± 2		2397 ± 2

Muestras	Ciclos	Tiempo (h)		Espesor de óxido Fischer		Espesor de óxido Ec. (4.13)		Espesor de óxido MO	Δw_{Tot} (mg/dm ²)
		t _{ac}	t _{Tot}	$e_{ox_{ac}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	$e_{ox_{ac}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	$e_{ox_{Tot}}$ (μm)	
M _{G1-2}	2	145 ± 1		51 ± 1		49 ± 1			
	3	215 ± 1		77 ± 1		73 ± 1			
	4	285 ± 1		105 ± 1		102 ± 1			
	5	355 ± 1		131 ± 1		130 ± 1			
	6	425 ± 1		165 ± 1		161 ± 1			
M ₁₁₋₁₂	1*	70 ± 1	495 ± 1	18 ± 2	182 ± 1	16 ± 2	176 ± 6	163 ± 4	2621 ± 6
	2	140 ± 1		39 ± 2		38 ± 2			
	3	215 ± 1		65 ± 1		66 ± 3			
	4	285 ± 1		97 ± 1		91 ± 2			
	5	355 ± 1		127 ± 1		120 ± 3			
	6	425 ± 1		151 ± 1		147 ± 3			
	7	495 ± 1		182 ± 1		176 ± 3			
M _{G3-4}	1	70 ± 1	495 ± 1	25 ± 2	188 ± 1	23 ± 1	186 ± 2		2766 ± 2
	2	145 ± 1		52 ± 1		49 ± 1			
	3	215 ± 1		76 ± 1		73 ± 1			
	4	285 ± 1		104 ± 1		101 ± 1			
	5	355 ± 1		132 ± 1		129 ± 1			
	6	425 ± 1		162 ± 1		158 ± 1			
	7	495 ± 1		188 ± 1		186 ± 1			
M ₃₋₄	1	70 ± 1	565 ± 1	26 ± 2	205 ± 1	22 ± 2	192 ± 7	175 ± 3	2867 ± 7
	2*	140 ± 1		41 ± 2		37 ± 1			
	3	210 ± 1		65 ± 2		59 ± 2			
	4	285 ± 1		92 ± 1		87 ± 3			
	5	355 ± 1		126 ± 1		111 ± 2			
	6	425 ± 1		155 ± 1		139 ± 3			
	7	495 ± 1		178 ± 1		165 ± 2			
	8	565 ± 1		205 ± 1		192 ± 3			

Tabla 4. 11- Espesores de óxidos acumulados y totales medidos y calculados por diferentes métodos. * ciclos ensayados a 340 °C.

En la Figura 4.20 se grafican los espesores de óxido acumulados, medidos por el Fischer y por Δw (Ec. (4.13)), posterior a cada ciclo de ensayo en función de los ciclos acumulados (valores extraídos de la columna 5 y 7 en función de la columna 2, Tabla 4.11). Además, se presentan los

espesores máximos y mínimos acumulados en cada ciclo de ensayo, y la diferencia porcentual de estos.

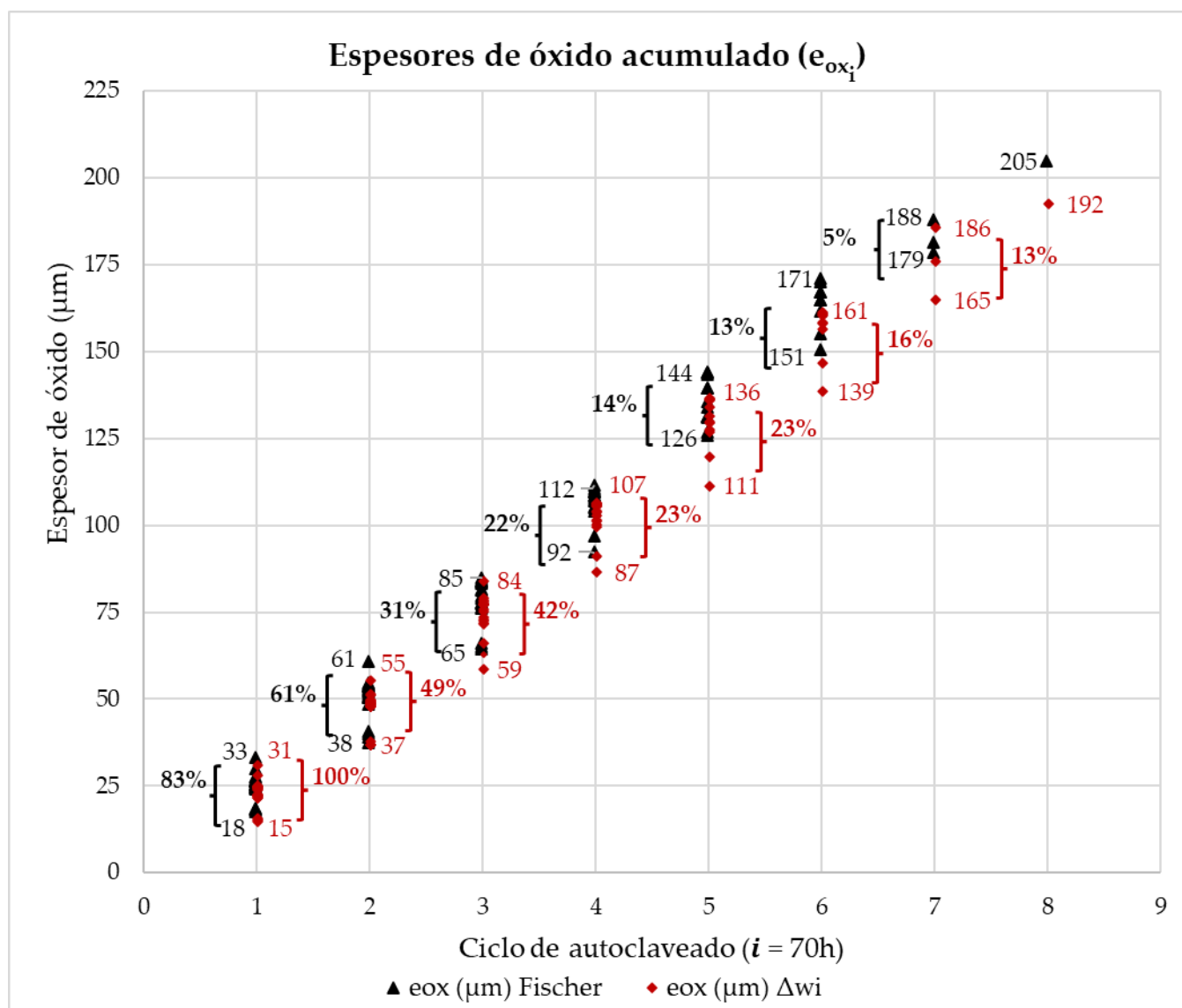


Figura 4. 20 – Espesores de óxido acumulados en cada ciclo de ensayo ($e_{ox_{ac}}$), para ensayos a 340 °C y 343 °C. Se muestra la diferencial porcentual entre el máximo y mínimo espesor de óxido obtenido en cada ciclo de ensayo.

De la Figura 4.20 se observa que los $e_{ox_{ac}}$ medidos con el Fischer presentan menor diferencia porcentual a medida que las muestras poseen más ciclos de ensayo: las muestras con 1 ciclo (70 h) de ensayo presentan una diferencia del 83 %, y las muestras con 7 ciclos (490 h) de ensayos presentan una diferencia del 5 %. Por otro lado, analizando los $e_{ox_{ac}}$ calculados por Δw , se observa para las muestras con 1 ciclo (70 h) de ensayo presentan una diferencia del 100 % entre la muestra con mayor y menor crecimiento, y las muestras con 7 ciclos (490 h) de ensayos presentan una

diferencia del 13 %. Es importante resaltar que las diferencias mostradas contemplan muestras con ensayos a 340 °C y 343 °C.

Para analizar con más detalle el crecimiento del espesor de óxido a medida que crece el óxido en ensayos previos se eligieron tres muestras particulares: para esto, de la Tabla 4.11 se seleccionaron las muestras con mayor cantidad de ciclos de ensayos, M_{3-4} , M_{G3-4} y M_{11-12} . En la Figura 4.21 y 4.22 se grafican los espesores de óxido acumulados en función de la cantidad de ciclos de ensayo (valores extraídos de la columna 5 y 7 en función de la columna 2, Tabla 4.11) para las tres muestras. La Figura 4.21 presenta los espesores medidos con el Fischer y la Figura 4.22 los calculados por incremento de masa por unidad de área. Debido a que uno de los ciclos de ensayo de las muestras M_{3-4} y M_{11-12} se realizó a 340 °C (Tabla 4.1 y 4.3), los espesores obtenidos en esos ciclos no se consideran para estos gráficos, de manera tal se comparan los espesores obtenidos a 343 °C. En las figuras también se presenta el porcentaje relativo de crecimiento entre un ciclo y otro para las tres muestras.

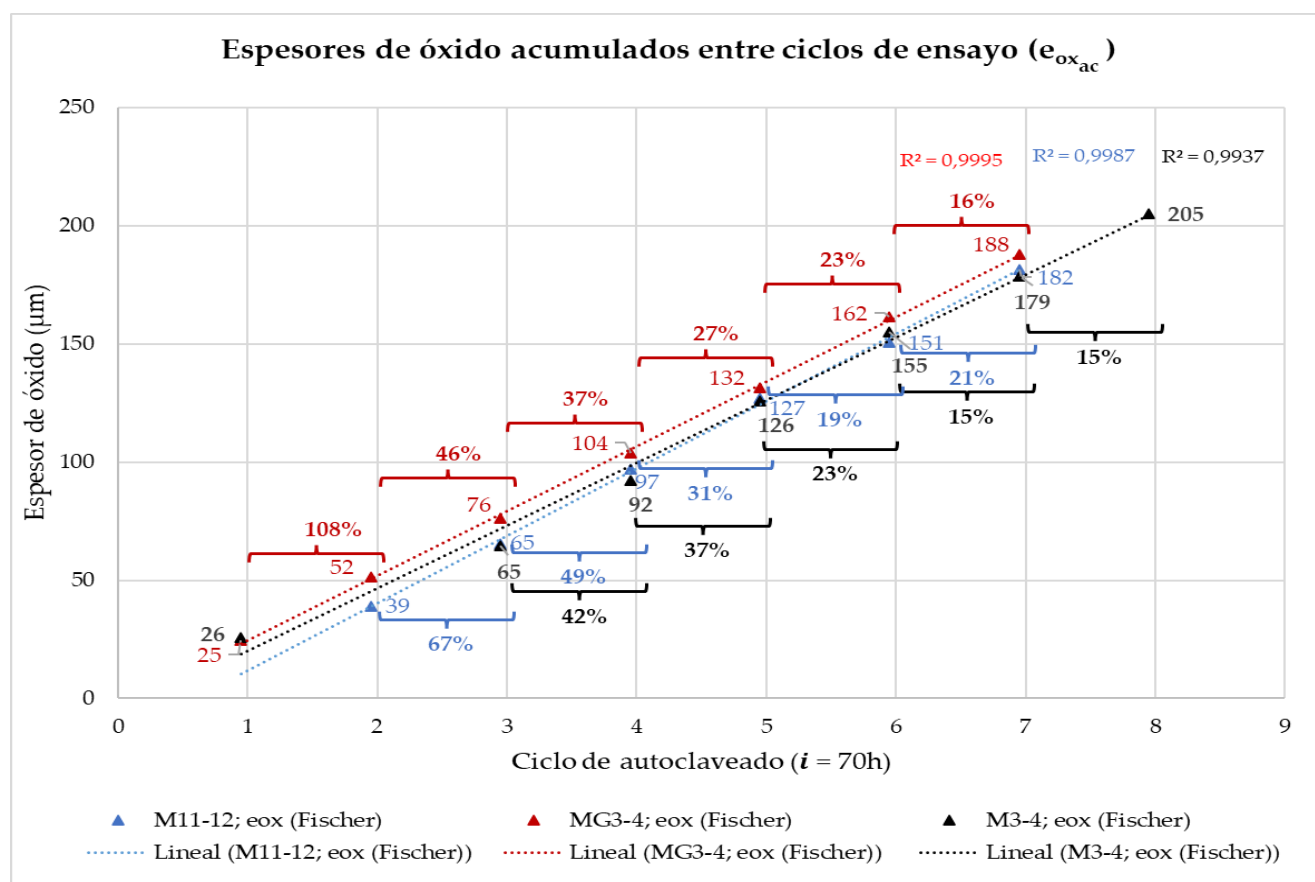


Figura 4. 21 – Incremento de los espesores de óxido de las muestras M_{3-4} , M_{G3-4} y M_{11-12} , medidos con el Fischer (CI). Se muestra la diferencia porcentual del incremento relativo al ensayo anterior.

El gráfico muestra un crecimiento lineal de los espesores de óxido para las tres muestras, con un $R^2 \approx 1$. Del porcentaje de crecimiento entre un ciclo y otro, se aprecia que a medida que las muestras acumulan ensayos, el espesor de óxido no crece con la misma relación porcentual relativa. Esto se aprecia en las tres muestras: la muestra M_{G3-4} entre el primer y segundo ciclo creció un 108 % (más del doble), pero a medida que la muestra acumuló ciclos de ensayo este incremento se va reduciendo, llegando a incrementar un 16 % de espesor entre el sexto y séptimo ciclo; la muestra M_{3-4} entre el tercer y cuarto ciclo el espesor incrementó un 42 % (su segundo ciclo fue a 340 °C), pero entre el séptimo y octavo ciclo la muestra incrementó un 15 %; la muestra M_{11-12} por su parte entre el segundo y tercer ciclo incrementó un 67 % (su primer ciclo fue a 340 °C) y entre el sexto y séptimo ensayo incrementó un 21 %. Por lo tanto, las 3 muestras presentan un comportamiento similar.

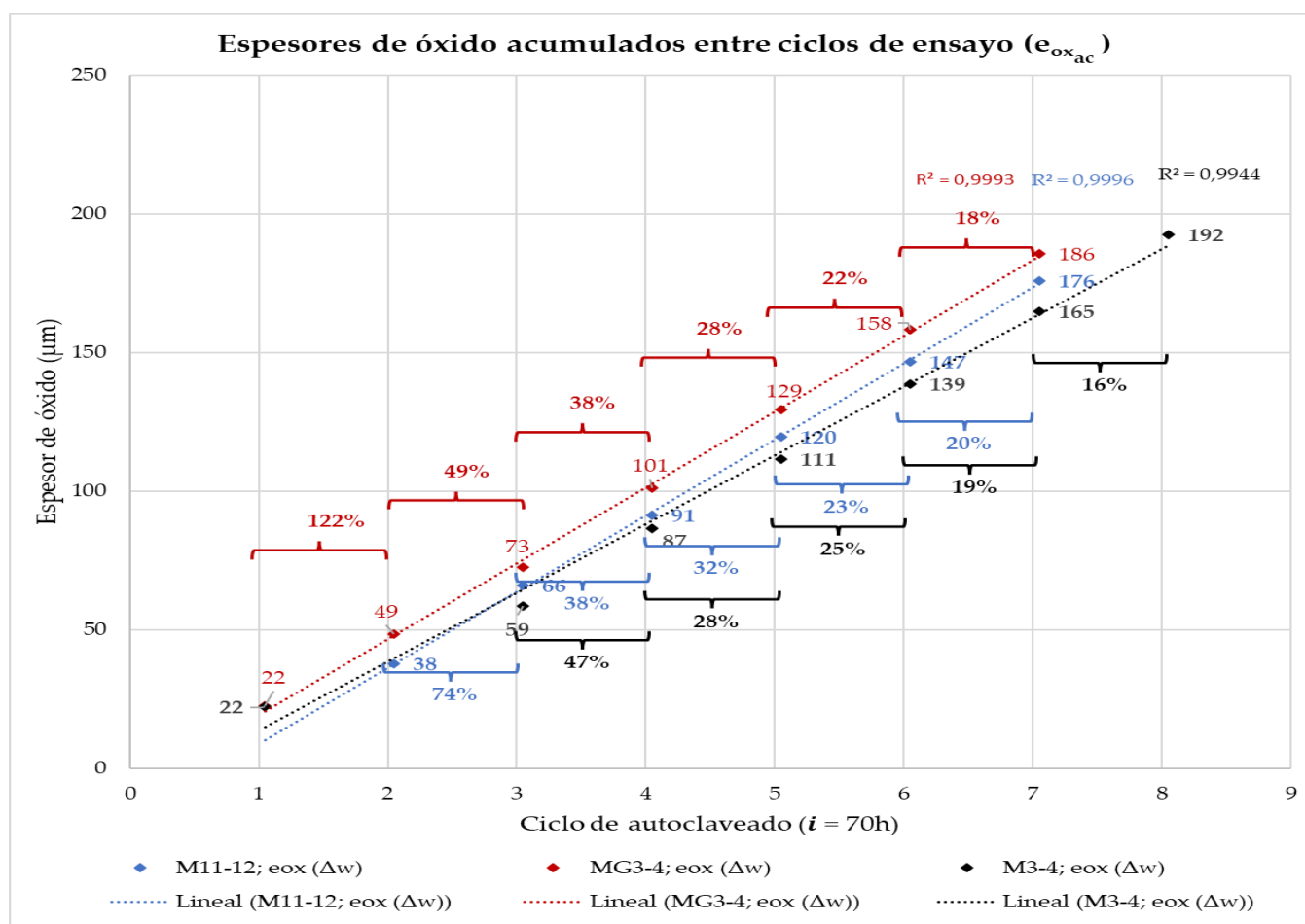


Figura 4. 22- Incremento de los espesores de óxido de las muestras M_{3-4} , M_{G3-4} y M_{11-12} , calculados por incremento de masa por unidad de área. Se muestra la diferencia porcentual del incremento relativo al ensayo anterior.

Al igual que los espesores medidos con el Fischer, los espesores calculados por Δw , presentan un crecimiento lineal en las tres muestras, $R^2 \approx 1$, Figura 4.22. Como era de esperar, del grafico también se observa que las tres muestras a medida que acumulan ensayos presentan un crecimiento del óxido menor en términos porcentuales relativos. La muestra M_{G3-4} entre el primer y segundo ciclo presenta un crecimiento del espesor del óxido de 122 %, y entre el sexto y séptimo ciclo solo creció un 18%; la muestra M_{3-4} entre el tercer y cuarto ciclo presenta un crecimiento del 47 %, y entre el séptimo y octavo ciclo solo creció un 16 %. La muestra M_{11-12} entre el segundo y tercer ciclo presenta un crecimiento del 74 %, y entre el sexto y séptimo ciclo creció un 20 %.

Comparando los gráficos anteriores podemos observar que los espesores de óxido medidos con el Fischer y los calculados por Δw presentan un comportamiento similar. De la Figura 4.20 podemos evidenciar, en ambos casos, que los espesores de óxido presentan mayor uniformidad de crecimiento a medida que las muestras tienen mayor cantidad de ciclos de ensayo; y de la Figura 4.21 y 4.22, para ambos métodos, los espesores de óxido crecen en menor proporción porcentual relativo entre ciclo y ciclo a medida que incrementan la cantidad de ensayos, pero en términos cualitativos se mantiene un crecimiento de aproximadamente 30 μm en cada ciclo.

Con el objeto de poder comparar los 3 métodos utilizados en esta tesis (espesores medidos con el Fischer, calculados por Δw y medidos por MO) en la Figura 4.23 se grafican los espesores de óxido totales (e_{oxTot}) en función de la cantidad de ciclos de ensayos que acumuló cada una de las muestras (valores extraídos de la columna 6, 8 y 9, Tabla 4.10).

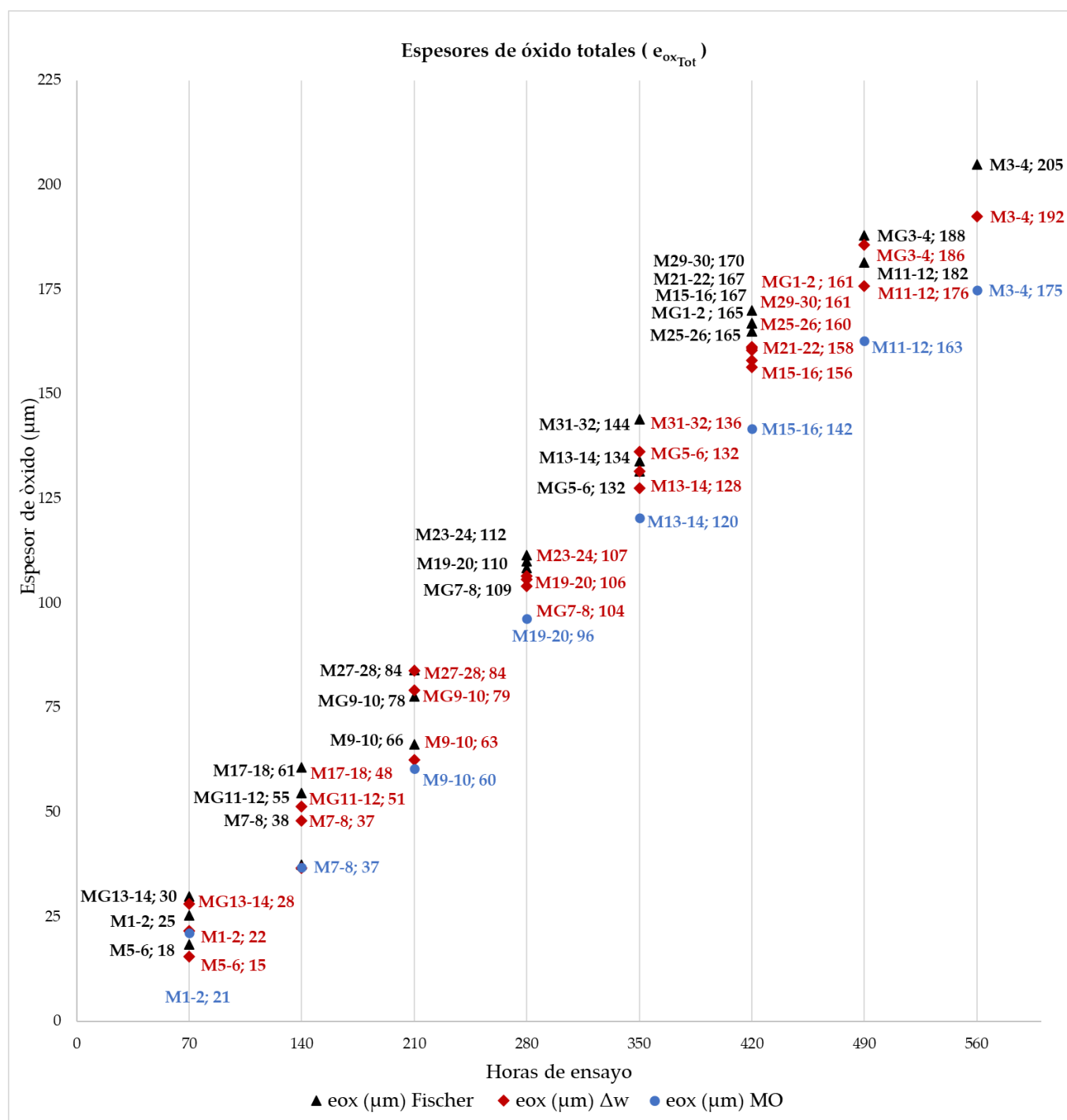


Figura 4. 23 – Espesores de óxido totales ($e_{ox_{Tot}}$) obtenidos para cada una de las muestras, medidos y calculados por diferentes métodos.

En el gráfico se puede observar las muestras obtenidas con sus respectivos espesores de óxido totales, de esta manera y según los esquemas de las Tablas 4.1 y 4.2 se obtuvieron: 3 muestras con 1 ciclo (70 h); 3 muestras con 2, 3, 4 y 5 ciclos respectivamente (140 h, 210 h, 280 h y 350 h); 5 muestras con 6 ciclos (420 h); 2 muestras con 7 ciclos (490 h); y 1 muestra con 8 ciclos (560 h).

Como se explicó, de cada par de muestras chicas con i ciclos acumulados una muestra se guardó como patrón y la otra se analizó destructivamente (además de medir los espesores de óxido); por otro lado, a esos patrones de muestras chicas se les sumaba una muestra grande con la misma cantidad de ciclos i , como patrón también.

Respecto a los valores de los espesores obtenidos por los diferentes métodos, se observa una gran similitud entre ellos. Como se mencionó anteriormente y como se observa en el gráfico de la Figura 4.23, los espesores medidos por el Fischer son los más altos y los del MO los más bajos. Para una mejor comparación entre los espesores obtenidos, en la Figura 4.24 se gráfica solo las muestras cuyos espesores hayan sido medidos por los 3 métodos.

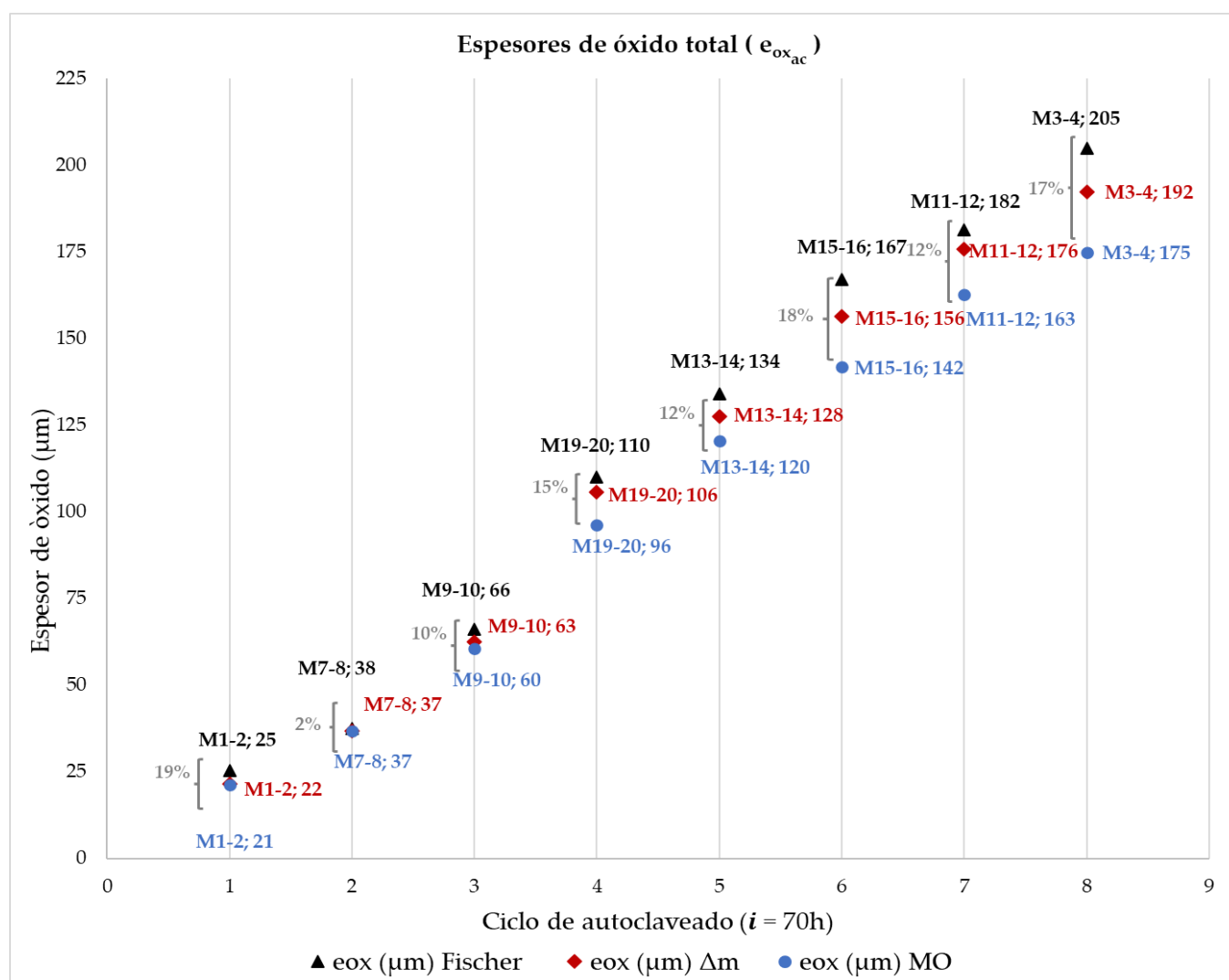


Figura 4. 24 - Espesores de óxido totales ($e_{ox_{Tot}}$) obtenidos para cada una de las muestras, medidos y calculados por los tres diferentes métodos. Se muestra la diferencia porcentual entre las técnicas.

Del gráfico de la Figura 4.24 se observa: la muestra M_{1-2} con 1 ciclo de ensayo (70 h) presenta una diferencia del 19 % entre el espesor máximo medido por el Fischer y el mínimo medido por MO; la muestra M_{7-8} con 2 ciclos de ensayos (140 h) presenta una diferencia del 2 %; para la muestra M_{9-10} con 3 ciclos de ensayos (210 h) esa diferencia es del 10 %; la muestra M_{19-20} con 4 ciclos de ensayos (280 h) presenta una diferencia del 15 %; la muestra M_{13-14} con 5 ciclos de ensayos (350 h) presenta una diferencia del 12%; en la muestra M_{15-16} con 6 ciclos de ensayos (420 h) esa diferencia es del 18 %; la muestra M_{11-12} con 7 ciclos de ensayos (490 h) presenta una diferencia del 12 % y para la muestra M_{3-4} con 7 ciclos de ensayos (560 h) la diferencia resultó de 17 %. Analizando las diferencias presentadas, no se observa una tendencia ni relación con la cantidad de ciclos de ensayo, es decir, que las diferencias entre los 3 métodos utilizados en esta tesis no dependen de la cantidad de ciclos u horas de ensayo. No obstante, se observa que la diferencia porcentual se mantiene constante entre 10 y 19 %, es decir, los espesores de óxido obtenidos por las 3 técnicas presentan una variación porcentual entre sí, entre el 10 y 19 % en cualquier ciclo de ensayo. La diferencia mostrada para la muestra M_{7-8} del 2 % no es considerada dentro del análisis general, debido a sus características particulares y diferentes a las demás, presencia de estructura Widmanstätten y 1 ciclo de ensayo a 340 °C.

Comparando los espesores mostrados con trabajos similares, se conoce: en [38] muestras de Zry-4 corroídas en autoclave en solución 1 M de LiOH a 343 °C y 13.2 MPa presentan espesores de óxido medidos por MO; de este ensayo la muestra con 62 h de corrosión (tiempo similar al de esta tesis) presenta un espesor total de 16.3 μm . En [54], muestras de Zircalloys son corroídas en autoclave a diferentes concentraciones de LiOH; de estas muestras la autoclaveada en 1 M de LiOH a 343 °C presenta un espesor de óxido, medido por MO, de 4 μm en 16 h de ensayo. Los tiempos de ensayo de estos trabajos son inferiores a los realizados en esta tesis y las concentraciones en las que se ensayaron son más altas.

En [8], para muestras de Zry-4 corroídas en autoclave en solución 1 M de LiOH a 343 °C y 13.6 MPa, se presentan espesores de óxido totales; la muestra con 2 ciclos (35 h) presenta un espesor de óxido total de 14 μm (MO) y 15.9 μm (Fischer); las muestras con 3 ciclos (157 y 158 h) presentan un espesor de óxido total de 52 y 56 μm (MO) y 54 y 73 μm (Fischer) respectivamente; las muestras con 5 ciclos (240 y 354 h) presentan un espesor total de 73 y 92 (MO) y 99 y 112 μm

(Fischer) respectivamente; y la muestra con 7 ciclos (389 h) presenta un espesor total de 125 μm (MO) y 178 μm (Fischer). De estos valores vemos que los espesores medidos por el Fischer son mayores a los medidos por el MO, al igual que en esta tesis. También se observa que los espesores son similares a los que se obtuvieron en esta tesis si se compara en función del tiempo de ensayo, por ejemplo, las muestras con 157 y 158 h presentan 54 y 73 μm , y en esta tesis las muestras con 140 h presentan espesores entre 55 y 61 μm , M_{17-18} y M_{G11-12} respectivamente (Tabla 4.10).

Como se mencionó en la sección 2.2, cuando los espesores alcanzan entre 2 y 6 μm ocurre la transición al periodo post-transición, por lo tanto, teniendo en cuenta de los espesores obtenidos en esta tesis (mayores 18 μm , mínimo espesor medido por el Fischer, Tabla 4.9), la corrosión corresponde a dicho periodo. Este periodo se caracteriza por la cinética lineal, en este trabajo se puede corroborar esta linealidad en el crecimiento de masa por unidad de área (Figura 4.11). Por otro lado, también se observa una relación lineal entre los espesores de óxido de las muestras y la cantidad de ciclos de ensayo acumulado (Figura 4.21 y 4.22).

4.5. Asimilación de Hidrógeno

El pickup de hidrógeno puede expresarse en tres unidades diferentes:

(i) como concentración de hidrógeno en la muestra expresada en ppm en peso de hidrógeno ($[H_f]_{ppm}$).

(ii) en porcentaje de hidrógeno incorporado, $\%H$, que se define como la relación porcentual entre la masa de hidrógeno ingresada en el metal, m_H , y la masa teórica liberada según la ecuación de la reacción de corrosión Ec. (2.1), $m_{H,Teor}$:

$$\%H = \frac{m_H}{m_{H,Teor}} \cdot 100 \quad (4.14)$$

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

$$\Delta w_H = \frac{m_H}{A_p} \quad (4.15)$$

en mg_H/dm^2 , siendo A_p el área de la muestra calculada por Ec. 3.2.

La $m_{H,Teor}$ de Ec. (4.14), se puede calcular a partir de la masa de ZrO_2 formada sobre la muestra (m_{ZrO_2}), la cual puede obtenerse de diferentes formas:

(i) mediante la expresión Ec. (4.8).

(ii) a partir del espesor de la capa de óxido medido experimentalmente sobre la muestra.

Suponiendo que el mismo es uniforme en toda la superficie, resulta:

$$m_{ZrO_2} = Ap \cdot e_{ox} \cdot \delta_{ZrO_2} \quad (4.16)$$

con m_{ZrO_2} y considerando la Ec. (2.1) ($Zr + 2 H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$) se obtiene el valor de $m_{H,Teor}$:

$$m_{H,Teor} = \frac{4.0 m_{ZrO_2}}{123.2} \quad (4.17)$$

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

El hidrógeno absorbido expresado en ppm son los datos obtenidos por la medición en el LECO, como se mencionó anteriormente, las mediciones no se pudieron realizar en todas las muestras, solo fueron medidas las muestras M₃₃₋₃₄, M₁₋₂, M₇₋₈, muestra “blanco” sin autoclavear, 1 ciclo y 2 ciclos de autoclaveado respectivamente. En la tabla 4.12 se presentan los valores de pickup de hidrógeno expresados en las tres unidades mencionadas para las 2 muestras ensayadas. La primera columna indica las muestras medidas; la segunda la cantidad de ciclos de ensayo; la tercera el tiempo de ensayo total (t_{Tot}); la cuarta la $[H_{f,Tot}]_{ppm}$, valor obtenido de la medición en el LECO; la quinta el %H calculado mediante la Ec. (4.14); y la sexta la $\Delta w_{H,Tot}$ calculada con la Ec. (4.15). La m_H utilizada para las Ec. (4.14) y (4.15) se calculó con las Ec. (4.5) y (4.8).

Muestras	Ciclos Total	Tiempo t_{Tot} (h)	$[H_{f,Tot}]_{ppm}$	%H	$\Delta w_{H,Tot}$ (mg/dm ²)
M ₁₋₂	1	70 ± 1	322 ± 32	38 ± 4	14.5 ± 1.5
M ₇₋₈	2*	140 ± 1	600 ± 100	41 ± 7	26.6 ± 4.4

Tabla 4. 12 – Pickup de hidrógeno de las muestras medidas en el LECO. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.

De los valores obtenidos de la Tabla 4.12, el pickup en términos de $[H_{f,Tot}]_{ppm}$ presentan similitud con los resultados expuestos en [37], muestras de Zry-4 corroídas en autoclave en solución 0.3 M de LiOH presenta un pickup 5 mg/dm² a 315 °C y 70 mg/dm² a 360 °C en 70 h. Comparando los valores con los de esta tesis, podemos ver que el pickup calculado en la muestra M₁₋₂ con 70 h de ensayo presenta un pickup de 14.49 mg/dm² (columna 6, Tabla 4.12), valor que se encuentra en medio de ambos valores. De estos resultados se observa que a mayor temperatura el pickup crece rápidamente. En [68], las muestras de Zry-4 corroídas en autoclave 0.5 M de LiOH a 340 °C, presentan un pickup de 1500 ppm en 77 h y 3000 ppm en 140 h. Estos valores son aproximadamente 4 veces superiores a los medidos en esta tesis.

Respecto al pick up del hidrógeno en términos de %H, en [61] el pick up es 65 % para muestras ensayadas a 340 °C en diferentes concentraciones (72, 50, 32 y 10 g/l de LiOH). En [69] para muestras ensayadas a 343 °C el pick de hidrógeno decrece en función de la concentración de LiOH, en 1 M 58 %H, en 0.7 M 46 %H y en 0.5 M 25 %H. En función de estos trabajos, principalmente [69] se puede observar que el %H disminuye a medida que disminuye la concentración de LiOH. Por lo tanto, el pick up de las muestras M₁₋₂ y M₇₋₈ 38 % y 41 % respectivamente se encuentran dentro de los valores esperados.

Como se viene mencionando, no fue posible la medición de la concentración de hidrógeno ($[H_f]_{ppm}$) en el resto de las muestras, por lo tanto, no se pudo calcular m_H (Ec. (4.5)) y por consiguiente tampoco el pickup en términos de Δw_H (Ec. (4.15)) y %H (Ec. (4.14)), en el resto de las muestras. A raíz de este inconveniente, para estimar el pick up del hidrógeno en el resto de las muestras, se decidió considerar el promedio del %H de las dos muestras (columna 5, Tabla 4.12), considerando así 39 %H. Para validar este número, en la Tabla 4.13 se comparan los valores de la Tabla 4.12 con los calculados considerando un pickup de 39 %. Se comparan las variables necesarias para el cálculo del pickup para las muestras M₁₋₂ y M₇₋₈: en la segunda y sexta columna se indican los valores calculados considerando las mediciones de $[H_{f,Tot}]_{ppm}$ del LECO, en el resto de la tabla los cálculos con calculados considerando un pickup promedio de 39 %H. De esta manera, en la tercera y séptima columna se presentan valores calculados a partir del Δw (Ec. 4.13); en la cuarta y octava columna los valores a partir del espesor medido por el Fischer; y la quinta y

novena columna los valores considerando el espesor medido por MO. Para el cálculo de m_{ZrO_2} se utilizó Ec. (4.16), y con este valor se calculó m_O , Ec. (4.7) y $m_{H,Teor}$, (4.17); luego m_H se calculó como:

$$m_H = m_{H,Teor} \cdot \frac{\%H}{100} \quad (4.18)$$

con m_H finalmente se calcula $[H_f]_{ppm}$ Ec (4.19) y Δw_H Ec. (4.20)

$$[H_f]_{ppm} = \frac{m_H}{m_f - m_O} \quad (4.19)$$

$$\Delta w_H = \frac{m_H}{Ap} \quad (4.20)$$

Muestras	M1-2				M7-8			
Ciclos Totales	1				2*			
Duración (h) t_{Tot}	70 ± 1				140 ± 1			
	Medición LECO	Incremento de masa	CI Fischer	MO	Medición LECO	Incremento de masa	CI Fischer	MO
$[H_i]_{ppm}$	5.2 ± 0.8	-	-	-	5.2 ± 0.8	-	-	-
e_{oxTot} (μm)	21 ± 4	22 ± 2	25 ± 1	21 ± 2	35 ± 11	37 ± 3	38 ± 2	37 ± 4
m_{ZrO_2} (mg)	98.19	102.52	120.25	100.51	162.66	170.49	174.12	170.87
m_O (mg)	25.50	26.63	31.23	26.11	42.25	44.28	45.23	44.38
$[H_{f,Tot}]_{ppm}$	322	336	395	329	600.00	576	587	577
m_H (mg)	1.20	1.30	1.52	1.27	2.16	2.16	2.20	2.16
%H	38%	39%	39%	39%	41%	39%	39%	39%
$m_{H,Teor}$ (mg)	3.19	3.33	3.90	3.26	5.28	5.54	5.65	5.55
Δw_{HTot} (mg/dm2)	14.49	15.65	18.36	15.35	26.61	26.60	27.16	26.65

Tabla 4. 13 – Parámetros estimados a partir del pickup de hidrógeno medido en el LECO por diferentes métodos para las muestras M₁₋₂ y M₇₋₈. * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.

De los valores de la Tabla 4.13, se aprecia que tanto las masas, los pick up de hidrógeno y los espesores de óxido poseen una diferencia mínima. Por lo tanto, en base a estos resultados, para estimar el hidrógeno absorbido en el resto de las muestras, se considera el pick up de 39 %H como constante.

En la tabla 4.14 se presentan los valores de pick up total de hidrógeno, expresados en las tres unidades mencionadas, para cada una de las muestras, calculadas considerando el pickup promedio de 39 %H. La primera columna indica las muestras ensayadas; la segunda la cantidad de ciclos de ensayo ($i = 1 = 70$ h); la tercera, cuarta y quinta columna la $[H_{f,Tot}]_{ppm}$, Ec. (4.19), considerando el e_{ox} obtenido por el Fischer, Δw y MO respectivamente; la sexta, séptima y octava columna la $\Delta w_{H,Tot}$, Ec. (4.20), considerando el e_{ox} obtenido por el Fischer, Δw y MO respectivamente; y la novena columna el %H considerado constante en todas las muestras, 39 %H. Las incertezas en la $[H_{f,Tot}]_{ppm}$ y $\Delta w_{H,Tot}$ de la tabla se calcularon considerando dos términos: uno correspondiente a las mediciones, y el otro correspondiente a la propagación de la fórmula Ec. (4.19) y Ec. (4.20) respectivamente. El primer término se asoció a la incerteza porcentual del pickup promedio de 39 %H (es decir 5 %H de la última columna de la Tabla 4.14, lo que corresponde al 13.5% del valor). El segundo término se calculó haciendo la propagación de la Ec. (4.19) o Ec. (4.20), según corresponda, fue calculado tomando al pickup de 39 %H como una constante.

Muestras	Ciclos Totales	$[H_{f,Tot}]_{ppm}$			$\Delta w_{H,Tot} (mg/dm^2)$			%H
		$[H_f]_{Tot}$ Fischer	$[H_f]_{Tot}$ Δw_{Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	$[H_f]_{Tot}$ Fischer	$[H_f]_{Tot}$ Δw_{Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	
M ₃₃₋₃₄	0							
M _{G15-16}	0							
M ₁₋₂	1	395 ± 60	336 ± 51	329 ± 50	18 ± 3	16 ± 2	15 ± 2	39 ± 5
M ₅₋₆	1*	287 ± 44	241 ± 37		13 ± 2	11 ± 2		
M _{G13-14}	1	423 ± 59	399 ± 56		22 ± 3	20 ± 3		
M ₁₇₋₁₈	2	937 ± 133	740 ± 105		44 ± 6	35 ± 5		
M ₇₋₈	2*	587 ± 85	576 ± 83	577 ± 88	27 ± 4	27 ± 4	27 ± 4	
M _{G11-12}	2	774 ± 106	728 ± 100		40 ± 5	37 ± 5		
M ₂₇₋₂₈	3	1309 ± 185	1307 ± 185		61 ± 9	61 ± 9		
M ₉₋₁₀	3*	1036 ± 146	980 ± 139	946 ± 145	48 ± 7	45 ± 6	44 ± 7	

Muestras	Ciclos Totales	$[H_{f,Tot}]_{ppm}$			$\Delta w_{H,Tot} (mg/dm^2)$			%H
		$[H_f]_{Tot}$ Fischer	$[H_f]_{Tot}$ Δw_{Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	$[H_f]_{Tot}$ Fischer	$[H_f]_{Tot}$ Δw_{Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	
M_{G9-10}	3	1099 ± 150	1113 ± 152		56 ± 8	57 ± 8		
M₁₉₋₂₀	4	1714 ± 240	1636 ± 229	1465 ± 225	80 ± 11	77 ± 11	68 ± 10	
M₂₃₋₂₄	4	1741 ± 144	1652 ± 231		81 ± 11	77 ± 11		
M_{G7-8}	4	1524 ± 208	1461 ± 199		79 ± 11	75 ± 10		
M₁₃₋₁₄	5	2088 ± 290	1973 ± 274	1807 ± 277	97 ± 13	92 ± 13	84 ± 13	
M₃₁₋₃₂	5	2238 ± 311	2105 ± 292		104 ± 14	99 ± 14		
M_{G5-6}	5	1864 ± 253	1852 ± 252		95 ± 13	95 ± 13		
M₁₅₋₁₆	6	2611 ± 361	2431 ± 336	2204 ± 338	121 ± 17	113 ± 16	103 ± 16	
M₂₁₋₂₂	6	2594 ± 359	2444 ± 338		121 ± 17	115 ± 16		
M₂₅₋₂₆	6	2552 ± 353	2471 ± 342		120 ± 17	116 ± 16		
M₂₉₋₃₀	6	2636 ± 364	2489 ± 344		123 ± 17	117 ± 16		
M_{G1-2}	6	2347 ± 319	2277 ± 309		120 ± 16	117 ± 16		
M₁₁₋₁₂	7*	2739 ± 378	2641 ± 364	2428 ± 382	131 ± 18	127 ± 18	117 ± 18	
M_{G3-4}	7	2659 ± 361	2615 ± 355		136 ± 18	134 ± 18		
M₃₋₄	8*	3204 ± 441	3010 ± 414	2720 ± 417	148 ± 20	139 ± 19	127 ± 19	

Tabla 4. 14- Pickup de hidrógeno total estimado a partir de un pickup constante de 39 %H, para cada una de las muestras, presentadas en ppm y mg/dm². * muestras con 1 ciclo de ensayo a 340 °C.

Debido a que el cálculo del pickup de hidrógeno se encuentra directamente relacionado a la masa del óxido crecida (m_{ZrO_2}) y está última al espesor de óxido, Ec. (4.16), los valores de pickup de hidrógeno obtenidos por los diferentes métodos de evaluación del espesor de óxido son similares entre sí tanto para la $[H_{f,Tot}]_{ppm}$ y para $\Delta w_{H,Tot}$ (Tabla 4.14). Además, se observa la misma relación entre los valores calculados por los tres métodos, es decir, los pickups calculados a partir de las mediciones del Fischer son más altos que los calculados por incremento de masa por unidad de área, y estos últimos presenta valores más altos que los obtenidos por MO. Las muestras presentan pickup total entre: 287 y 3204 ppm y 13 y 148 mg/dm², considerando los espesores del Fischer; 241 y 3010 ppm y 11 y 139 mg/dm², considerando los espesores de Δw_{Tot} ; y entre 329 y 2720 ppm y 15 y 127 mg/dm², considerando los espesores de MO.

Si observamos los errores de los pickups de la Tabla 4.14, son relativamente altos, esto se debe a que los cálculos son realizados a partir de la medición del hidrógeno por el LECO, donde el mismo tiene su correspondiente error (Tabla 4.12) y la propagación de errores para el calculo final.

Comparando estos valores de pickup con los medidos en los canales refrigerantes de Atucha I (sección 1.2.1), los pickups medidos en los informes [3], [4] y [5] como máximo presentan $[H]Eq = [H_{f,Tot}]_{ppm} = 457$ ppm para el TC G-12 y como mínimo 136 ppm en el TC K-15 (Tabla 1.11). Esto indica que con 2 ciclos de ensayo (140 h) en 0.3 M de LiOH a 343 °C se llega a abarcar los valores de pickup medidos en los informes.

En la Figura 4.25 se grafica el pickup total obtenido, expresado como la concentración de hidrógeno ($[H_f]_{ppm}$, en función de la cantidad de ciclos de ensayo para cada una de las muestras (valores extraídos de la columna 3, 4 y 5 en función de la columna 2, Tabla 4.14). Como el comportamiento del pickup es igual para los tres métodos, para analizar el crecimiento se toma los valores del Fischer y se traza una función lineal.

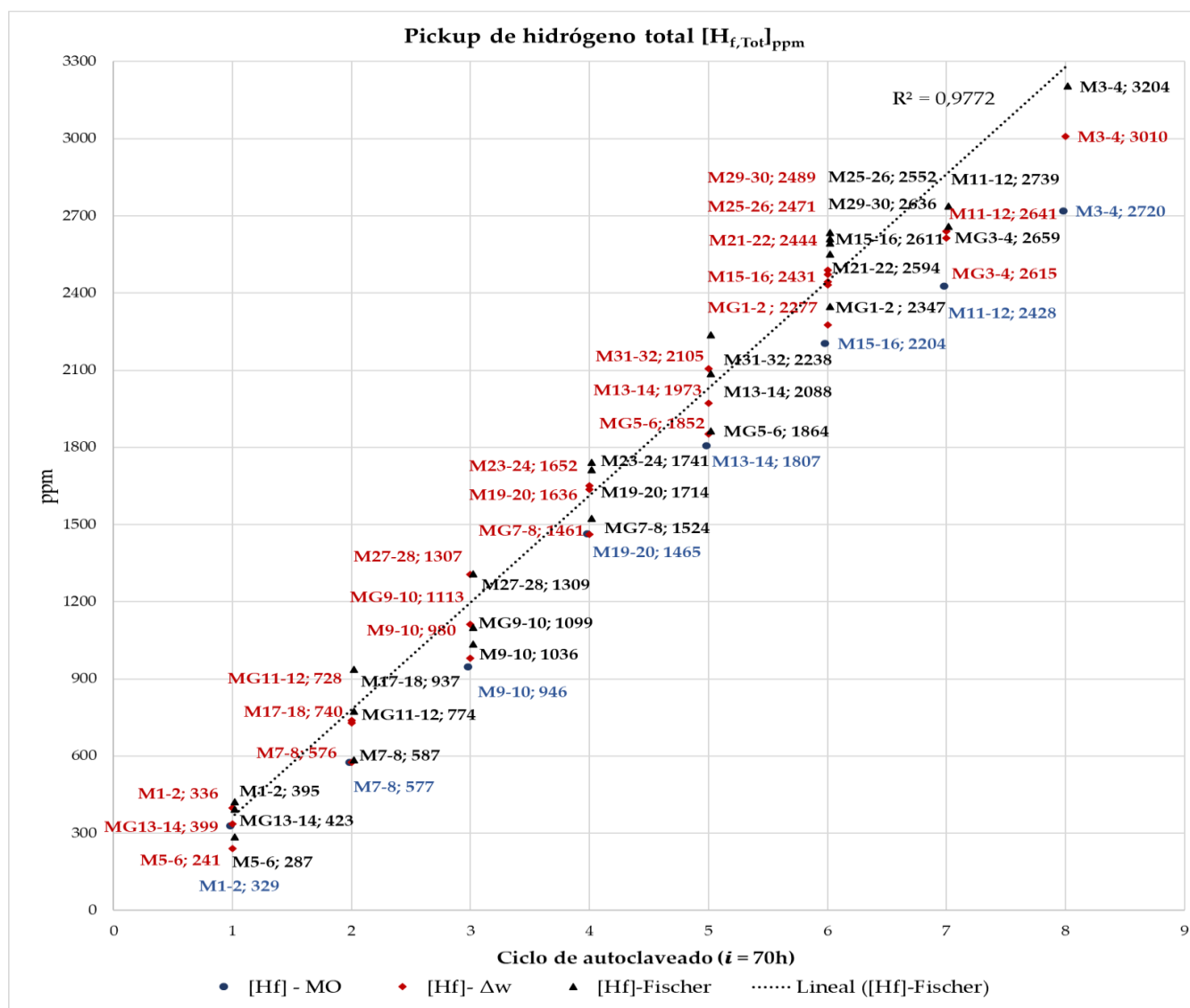


Figura 4. 25 – Pickup de hidrógeno total $[H_{f,Tot}]_{ppm}$ obtenidos para todas las muestras.

De la gráfica se observa que el pickup del hidrógeno crece en función de la cantidad de ciclos u horas de ensayo que tienen las muestras. Para evaluar si este comportamiento se aprecia en la otra unidad de pickup (Δw_H), en la Figura 4.26 se grafica la cantidad de masa de hidrógeno por unidad de área total en función de la cantidad de ciclos de ensayos para cada una de las muestras (valores extraídos de la columna 6, 7 y 8 en función de la columna 2, Tabla 4.14). Para el análisis del comportamiento, se considera los valores del Fischer y se traza una función lineal.

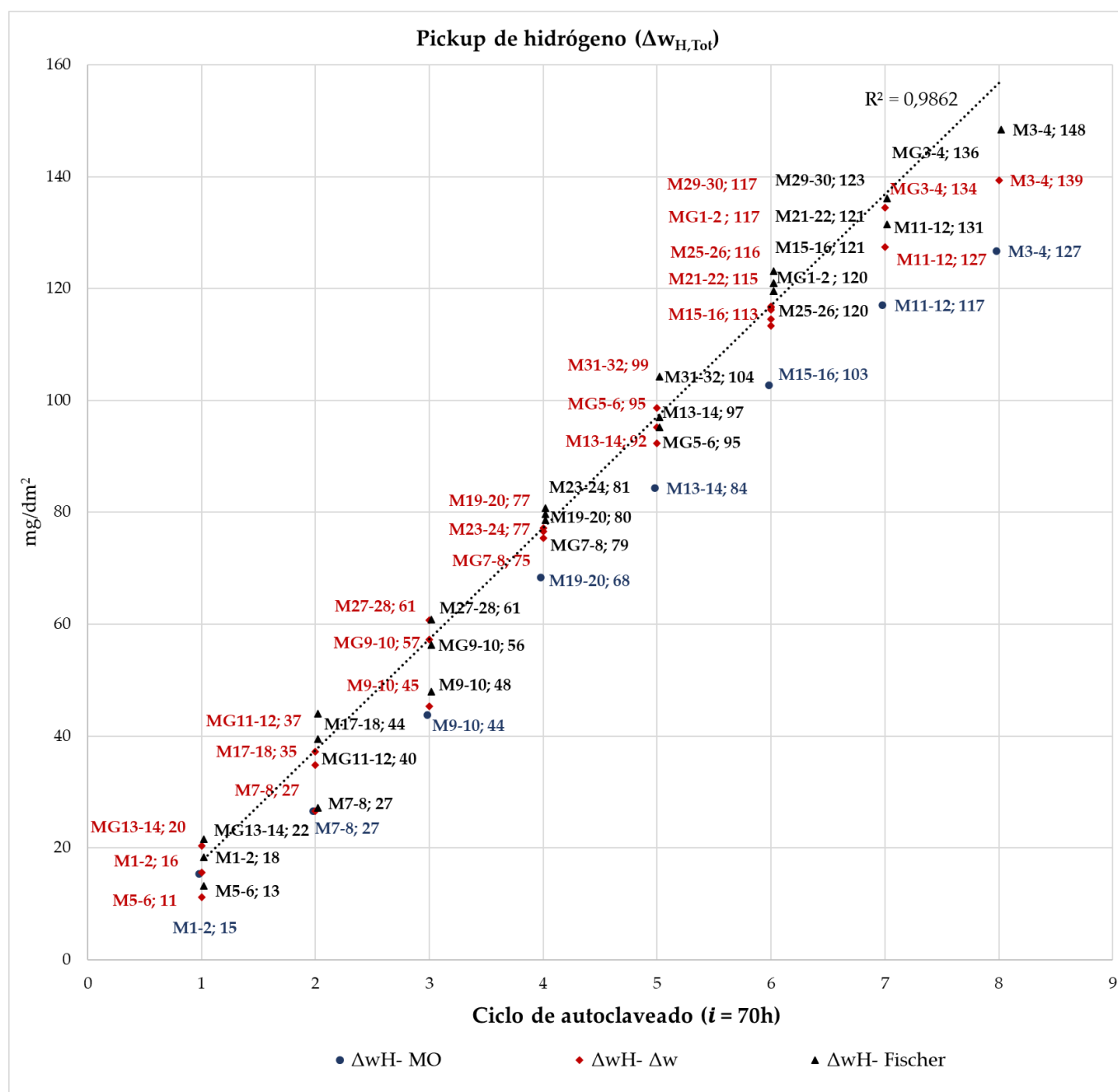


Figura 4. 26- Pickup de hidrógeno total en mg/dm² ($\Delta w_{H,Tot}$) obtenidas para todas las muestras.

De la Figura 4.26 se observa el mismo comportamiento observado en la Figura 4.25, a medida que las muestras poseen más ciclos de ensayo el pickup del hidrógeno incrementa.

Para una mejor observación del comportamiento del pickup, en la Figura 4.27 se grafica el pickup total en términos de la $[H_{f,Tot}]_{ppm}$ y $\Delta w_{H,Tot}$ para las muestras que poseen pickup medidos por los tres métodos, en función de la cantidad de ciclos de ensayo (valores extraídos de la Tabla 4.14). Para el análisis del comportamiento, se consideró los valores correspondientes a los del Fischer, ya que los otros métodos presentan el mismo comportamiento. Con estos valores se trazó una función lineal. La gráfica de la zona superior y con escala en el eje derecho corresponde al pickup en $[H_{f,Tot}]_{ppm}$; y la gráfica inferior con escala en el eje izquierdo corresponde al pickup en $\Delta w_{H,Tot}$.

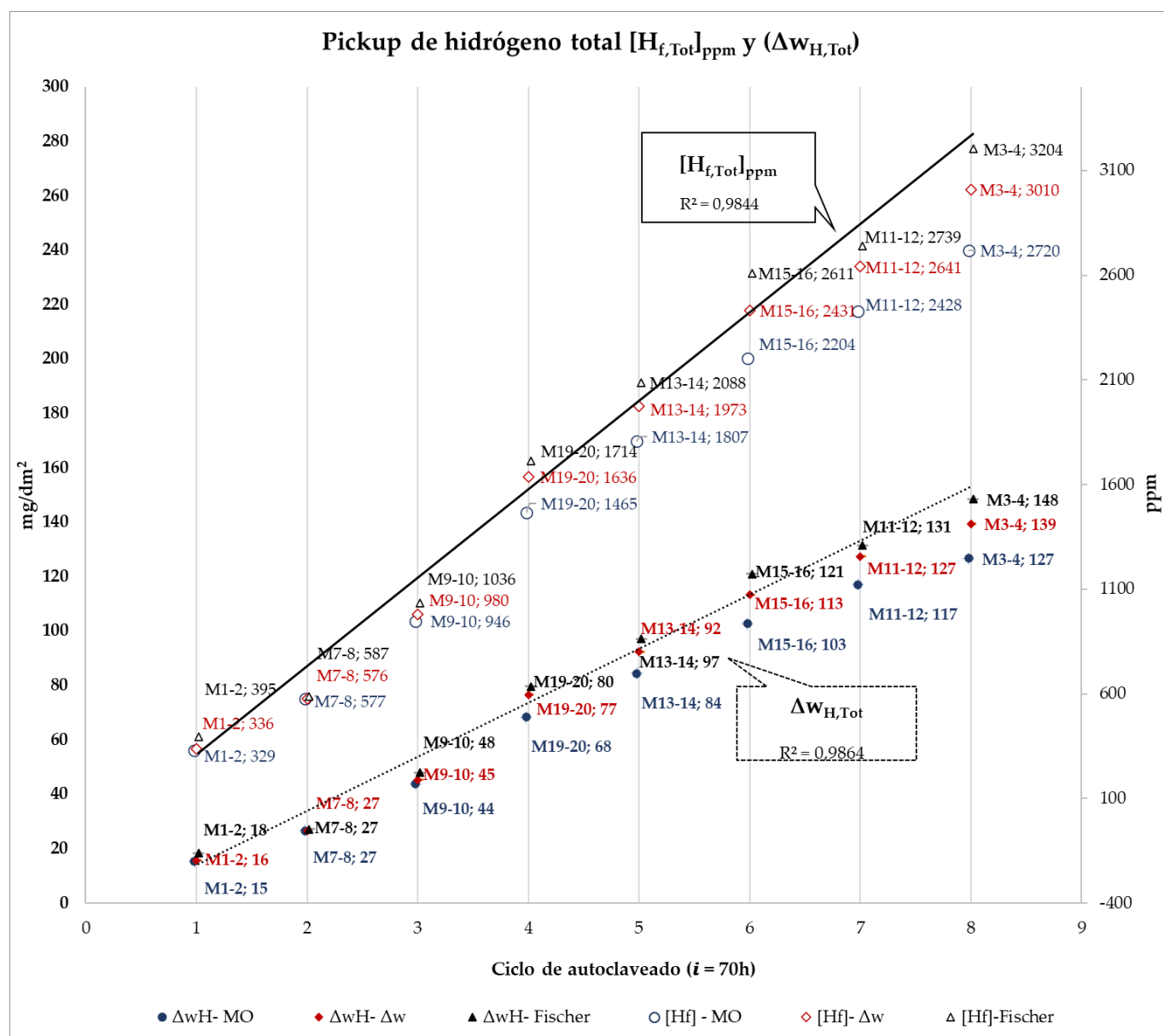


Figura 4. 27 – Pickup de hidrógeno expresada en ppm y mg/dm² para las muestras medidas por diferentes metodos.

De la gráfica se observa que el pickup del hidrógeno crece en función del tiempo. Como los valores calculados son obtenidos sobre un valor de pickup 39 %H considerado constante, en esta tesis no se analizará la función con la que crece el pickup del hidrógeno.

Con el objeto de analizar la adsorción de hidrógeno en cada ciclo de ensayo, en la Tabla 4.15 se presenta los valores del pickup obtenidos en cada ciclo de ensayo para cada una de las muestras, y el pickup total. Se presentan los valores en las 3 unidades y calculadas por los diferentes métodos. La primera columna indica las muestras ensayadas; la segunda los ciclos de

ensayo ($i=70$ h); la tercera, cuarta y quinta el pickup en ppm calculadas con el espesor de óxido del Fischer, incremento de masa por unidad de área y MO respectivamente; la sexta, séptima y octava el pickup en mg/dm^2 calculadas con el espesor de óxido del Fischer, incremento de masa por unidad de área y MO respectivamente; y la novena el pickup en porcentaje de hidrógeno.

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$			$\Delta w_{Tot} (mg/dm^2)$			%H
		$[H_f]_{i-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{i-Tot}$ Δw_{i-Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Fischer	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Δw_{i-Tot}	$\Delta w_{H_{Tot}}$ MO	
M ₃₃₋₃₄	0							39 ± 8
M _{G15-16}	0							
M ₁₋₂	Tot 1	395 ± 60	336 ± 51	329 ± 50	18 ± 3	16 ± 2	15 ± 2	
M ₅₋₆	Tot 1*	287 ± 44	241 ± 37		13 ± 2	11 ± 2		
M _{G13-14}	Tot 1	423 ± 59	399 ± 56		22 ± 3	20 ± 3		
M ₁₇₋₁₈	Tot	937 ± 133	740 ± 105		44 ± 6	35 ± 5		
	1	514 ± 76	366 ± 54		24 ± 4	17 ± 3		
	2	424 ± 63	374 ± 56		20 ± 3	18 ± 3		
M ₇₋₈	Tot	587 ± 85	576 ± 83	577 ± 88	27 ± 4	27 ± 4	27 ± 4	
	1*	289 ± 44	233 ± 36		13 ± 2	11 ± 2		
	2	298 ± 46	343 ± 53		14 ± 2	16 ± 2		
M _{G11-12}	Tot	774 ± 106	728 ± 100		40 ± 5	37 ± 5		
	1	391 ± 55	342 ± 48		20 ± 3	17 ± 2		
	2	383 ± 53	386 ± 54		20 ± 3	20 ± 3		
M ₂₇₋₂₈	Tot	1309 ± 185	1307 ± 185		61 ± 9	61 ± 9		
	1	417 ± 64	485 ± 74		19 ± 3	23 ± 3		
	2	411 ± 63	377 ± 58		19 ± 3	18 ± 3		
	3	482 ± 74	445 ± 68		22 ± 3	21 ± 3		
M ₉₋₁₀	Tot	1036 ± 146	980 ± 139	946 ± 145	48 ± 7	45 ± 6	44 ± 7	
	1*	293 ± 45	236 ± 36		14 ± 2	11 ± 2		
	2	335 ± 51	342 ± 52		16 ± 2	16 ± 2		
	3	407 ± 62	402 ± 61		19 ± 3	19 ± 3		
M _{G9-10}	Tot	1099 ± 150	1113 ± 152		56 ± 8	57 ± 8		
	1	359 ± 50	340 ± 47		18 ± 3	17 ± 2		
	2	382 ± 53	385 ± 54		20 ± 3	20 ± 3		
	3	359 ± 50	388 ± 54		18 ± 3	20 ± 3		
M ₁₉₋₂₀	Tot	1714 ± 240	1636 ± 229	1465 ± 225	80 ± 11	77 ± 11	68 ± 10	
	1	412 ± 63	389 ± 60		19 ± 3	18 ± 3		
	2	431 ± 66	373 ± 57		20 ± 3	17 ± 3		

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$			$\Delta w_{Tot} (mg/dm^2)$			%H	
		$[H_f]_{i-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{i-Tot}$ Δw_{i-Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Fischer	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Δw_{i-Tot}	$\Delta w_{H_{Tot}}$ MO		
	3	453 ± 69	444 ± 68		21 ± 3	21 ± 3			
	4	417 ± 64	430 ± 66		19 ± 3	21 ± 3			
M₂₃₋₂₄	Tot	1741 ± 244	1652 ± 231		81 ± 11	77 ± 11			
	1	413 ± 64	391 ± 60		19 ± 3	18 ± 3			
	2	427 ± 66	381 ± 59		20 ± 3	18 ± 3			
	3	466 ± 72	448 ± 69		22 ± 3	21 ± 3			
	4	435 ± 67	432 ± 66		20 ± 3	21 ± 3			
M_{G7-8}	Tot	1524 ± 208	1461 ± 199		79 ± 11	75 ± 10			
	1	357 ± 50	312 ± 44		18 ± 3	16 ± 2			
	2	358 ± 50	387 ± 54		19 ± 3	20 ± 3			
	3	375 ± 52	354 ± 49		19 ± 3	18 ± 3			
	4	433 ± 61	407 ± 57		22 ± 3	21 ± 3			
M₁₃₋₁₄	Tot	2088 ± 290	1973 ± 274	1807 ± 277	97 ± 13	92 ± 13	84 ± 13		
	1	390 ± 60	338 ± 52		18 ± 3	16 ± 2			
	2	365 ± 56	410 ± 63		17 ± 3	19 ± 3			
	3	479 ± 73	375 ± 57		22 ± 3	17 ± 3			
	4	449 ± 69	437 ± 67		21 ± 3	20 ± 3			
	5	405 ± 62	414 ± 63		19 ± 3	20 ± 3			
M₃₁₋₃₂	Tot	2238 ± 311	2105 ± 292		104 ± 14	99 ± 14			
	1	418 ± 64	384 ± 59		19 ± 3	18 ± 3			
	2	400 ± 61	373 ± 57		19 ± 3	17 ± 3			
	3	451 ± 69	442 ± 68		21 ± 3	21 ± 3			
	4	447 ± 68	431 ± 66		21 ± 3	21 ± 3			
	5	521 ± 80	474 ± 72		24 ± 4	22 ± 3			
M_{G5-6}	Tot	1864 ± 253	1852 ± 252		95 ± 13	95 ± 13			
	1	350 ± 49	320 ± 45		18 ± 2	16 ± 2			
	2	366 ± 51	375 ± 52		19 ± 3	19 ± 3			
	3	369 ± 51	348 ± 49		19 ± 3	18 ± 2			
	4	410 ± 57	411 ± 57		21 ± 3	21 ± 3			
	5	368 ± 51	397 ± 55		19 ± 3	21 ± 3			
M₁₅₋₁₆	Tot	2611 ± 361	2431 ± 336	2204 ± 338	121 ± 17	113 ± 16	103 ± 16		
	1	385 ± 59	339 ± 52		18 ± 3	16 ± 2			
	2	406 ± 62	409 ± 63		19 ± 3	19 ± 3			
	3	457 ± 70	373 ± 57		21 ± 3	17 ± 3			
	4	464 ± 71	435 ± 67		22 ± 3	20 ± 3			
	5	406 ± 62	416 ± 64		19 ± 3	20 ± 3			
	6	493 ± 76	460 ± 71		23 ± 3	21 ± 3			
M₂₁₋₂₂	Tot	2594 ± 359	2444 ± 338		121 ± 17	115 ± 16			

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$			$\Delta w_{Tot} (mg/dm^2)$			%H
		$[H_f]_{i-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{i-Tot}$ Δw_{i-Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Fischer	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Δw_{i-Tot}	$\Delta w_{H_{Tot}}$ MO	
	1	409 ± 63	378 ± 58		19 ± 3	18 ± 3		
	2	424 ± 65	364 ± 56		20 ± 3	17 ± 3		
	3	431 ± 66	432 ± 66		20 ± 3	20 ± 3		
	4	398 ± 61	424 ± 65		19 ± 3	20 ± 3		
	5	505 ± 77	471 ± 72		24 ± 4	22 ± 3		
	6	427 ± 66	375 ± 58		20 ± 3	17 ± 3		
M ₂₅₋₂₆	Tot	2552 ± 353	2471 ± 342		120 ± 17	116 ± 16		
	1	384 ± 59	379 ± 58		18 ± 3	18 ± 3		
	2	458 ± 70	386 ± 59		21 ± 3	18 ± 3		
	3	465 ± 71	447 ± 69		22 ± 3	21 ± 3		
	4	357 ± 55	424 ± 65		17 ± 3	20 ± 3		
	5	495 ± 76	464 ± 71		23 ± 4	22 ± 3		
	6	394 ± 61	372 ± 57		18 ± 3	17 ± 3		
M ₂₉₋₃₀	Tot	2636 ± 364	2489 ± 344		123 ± 17	117 ± 16		
	1	409 ± 63	384 ± 59		19 ± 3	18 ± 3		
	2	396 ± 61	374 ± 57		19 ± 3	18 ± 3		
	3	494 ± 76	444 ± 68		23 ± 4	21 ± 3		
	4	382 ± 59	430 ± 66		18 ± 3	21 ± 3		
	5	543 ± 83	474 ± 73		25 ± 4	22 ± 3		
	6	411 ± 63	382 ± 59		19 ± 3	18 ± 3		
M _{G1-2}	Tot	2347 ± 319	2277 ± 309		120 ± 16	117 ± 16		
	1	343 ± 48	314 ± 44		17 ± 2	16 ± 2		
	2	378 ± 53	377 ± 53		19 ± 3	19 ± 3		
	3	379 ± 53	347 ± 48		19 ± 3	18 ± 2		
	4	393 ± 55	406 ± 57		20 ± 3	21 ± 3		
	5	370 ± 52	390 ± 54		19 ± 3	20 ± 3		
	6	484 ± 68	442 ± 62		25 ± 3	23 ± 3		
M ₁₁₋₁₂	Tot	2739 ± 378	2641 ± 364	2428 ± 382	131 ± 18	127 ± 18	117 ± 18	
	1*	269 ± 41	237 ± 36		13 ± 2	11 ± 2		
	2	321 ± 49	334 ± 51		15 ± 2	16 ± 2		
	3	393 ± 60	427 ± 66		19 ± 3	20 ± 3		
	4	480 ± 74	379 ± 58		23 ± 4	18 ± 3		
	5	454 ± 70	428 ± 66		22 ± 3	21 ± 3		
	6	354 ± 55	394 ± 61		17 ± 3	20 ± 3		
	7	468 ± 72	442 ± 68		22 ± 3	21 ± 3		
M _{G3-4}	Tot	2659 ± 361	2615 ± 355		136 ± 18	134 ± 18		
	1	347 ± 49	318 ± 44		18 ± 2	16 ± 2		
	2	382 ± 53	369 ± 52		20 ± 3	19 ± 3		

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$			$\Delta w_{Tot} (mg/dm^2)$			%H
		$[H_f]_{i-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{i-Tot}$ Δw_{i-Tot}	$[H_f]_{Tot}$ MO	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Fischer	$\Delta w_{H_{i-Tot}}$ Δw_{i-Tot}	$\Delta w_{H_{Tot}}$ MO	
	3	350 ± 49	341 ± 48		18 ± 3	17 ± 2		
	4	392 ± 55	403 ± 56		20 ± 3	21 ± 3		
	5	389 ± 54	388 ± 54		20 ± 3	20 ± 3		
	6	424 ± 59	409 ± 57		22 ± 3	21 ± 3		
	7	375 ± 52	387 ± 54		19 ± 3	20 ± 3		
M ₃₋₄	Tot	3204 ± 441	3010 ± 414	2720 ± 417	148 ± 20	139 ± 19	127 ± 19	
	1	406 ± 62	347 ± 53		19 ± 3	16 ± 2		
	2*	231 ± 35	227 ± 35		11 ± 2	10 ± 2		
	3	370 ± 57	342 ± 52		17 ± 3	16 ± 2		
	4	436 ± 67	438 ± 67		20 ± 3	20 ± 3		
	5	527 ± 81	389 ± 60		24 ± 4	18 ± 3		
	6	454 ± 70	427 ± 65		21 ± 3	20 ± 3		
	7	367 ± 56	408 ± 62		17 ± 3	19 ± 3		
	8	414 ± 63	433 ± 66		19 ± 3	20 ± 3		

Tabla 4. 15 - Pickup de hidrógeno en cada ciclo de ensayo y total para cada una de las muestras, en ppm y mg/dm². * ciclos ensayados a 340 °C.

De la Tabla 4.15 se observa que la $[H_{f,i}]_{ppm}$ absorbida en cada ciclo oscila entre 231 y 543 ppm de los obtenidos por el Fischer (columna 3) y para los obtenidos por $\Delta w_{i,i}$, entre 227 y 485 ppm (Columna 4). Y la $\Delta w_{H,i}$ en cada ciclo oscila entre 13 y 25 mg/dm² de los obtenidos por el Fischer (columna 6) y para los obtenidos por $\Delta w_{i,i}$, entre 11 y 23 mg/dm² (columna7).

Como se ha explicado en secciones anteriores, el segundo ensayo (Tabla 4.3) se realizó a 340 °C, por lo tanto, estos intervalos comprenden ambas temperaturas de ensayo (340 °C y 343 °C). Para un mejor análisis, en la Figura 4.28 se grafica el pickup de hidrógeno en cada ciclo de ensayo en $[H_{f,i}]_{ppm}$ (valores extraídos de la columna 3 y 4) en función del número de ciclos (columna 2); y en la Figura 4.29 se grafica el pickup en cada ciclo de ensayo en $\Delta w_{H,i}$ (valores extraídos de la columna 3 y 4) en función del número de ciclos (columna 2). Ambas figuras consideran solo los ensayos a 343 °C. Además, se presenta la diferencia porcentual entre el valor máximo y mínimo de hidrógeno absorbido en cada uno de los ciclos.

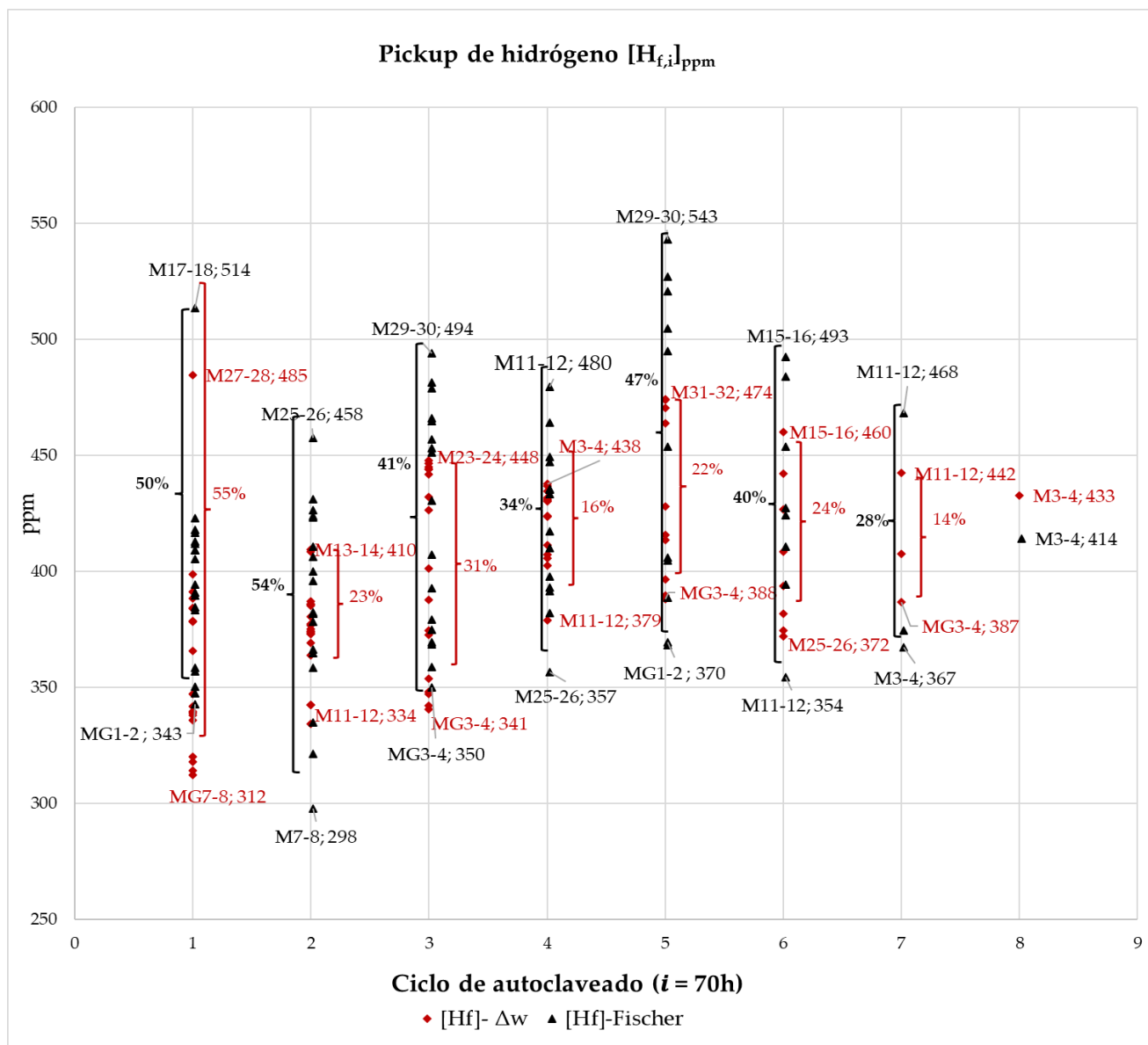


Figura 4. 28 – Pickup de hidrógeno en ppm en cada ciclo de ensayo ($[H_{f,i}]_{ppm}$), para ensayos a 343 °C. Se muestra la diferencia porcentual entre la máxima y mínima $[H]$ por ciclo .

De la Figura 4.28 se observa que $[H_{f,i}]_{ppm}$ absorbida en cada ciclo de ensayo a 343 °C, comprende entre 298 y 543 ppm para los obtenidos por el Fischer y para los obtenidos por Δw_i entre 312 y 485 ppm. Considerando los valores de la columna 3 y 4 de la Tabla 4.15 el pickup promedio para el Fischer es de 413 ± 49 ppm y para el Δw_i es de 395 ± 40 ppm. Además, se observa que las diferencias porcentuales entre el máximo y el mínimo pickup va decreciendo a mayor cantidad de ciclos, tanto para los pickups calculados por el Fischer y los Δw_i .

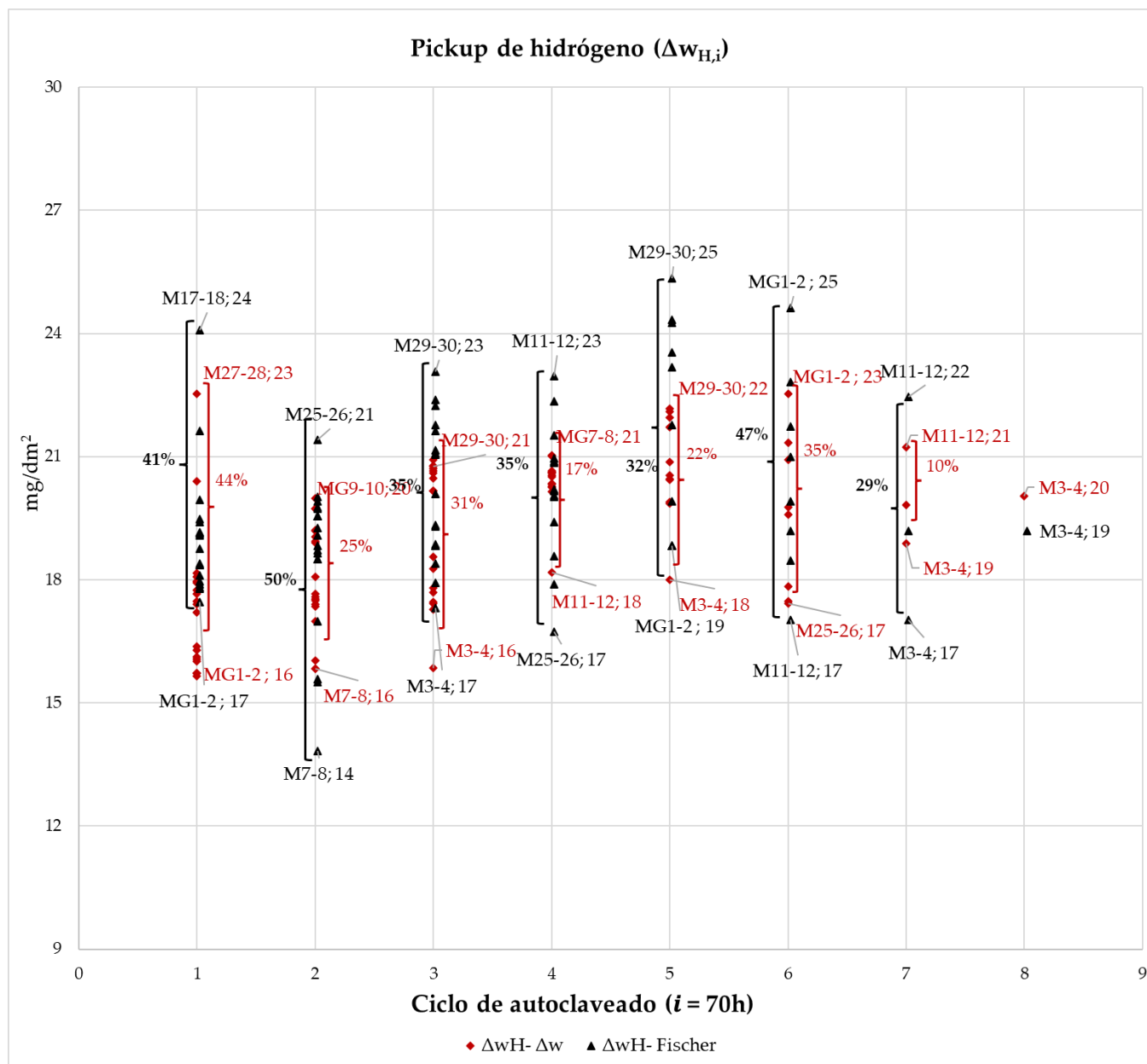


Figura 4. 29 - Pickup de hidrógeno en mg/dm^2 en cada ciclo de ensayo ($\Delta w_{H,i}$), para ensayos a 343°C . Se muestra la diferencia porcentual entre la máxima y mínima $[\text{H}]$ por ciclo.

De la Figura 4.29 se observa que la $\Delta w_{H,i}$ en cada ciclo de ensayo a 343°C presenta valores entre 14 mg/dm^2 y 25 mg/dm^2 para los obtenidos por el Fischer y para los obtenidos por Δw_i entre 16 mg/dm^2 y 23 mg/dm^2 . Considerando los valores de la columna 6 y 7 de la Tabla 4.15 el pickup promedio para el Fischer es de $20 \pm 2 \text{ mg/dm}^2$ y para el Δw_i es de $19 \pm 2 \text{ mg/dm}^2$.

Respecto a la diferencia porcentual entre el máximo y mínimo pickup, se observa diferencias similares en todos los ciclos para ambos métodos de estimación (Fischer y Δw_i), y estas diferencias son menores a mayor cantidad de ciclos.

Los intervalos de adsorción de hidrógeno presentados en [8] para ensayos entre 63 h y 67 h son 187 ppm y 454 ppm, y 188.1 mg/dm² y 560.9 mg/dm². Los valores obtenidos en términos de $[H_{f,i}]_{ppm}$ en esta tesis se encuentran dentro de los intervalos presentados en [8], pero los valores en términos de $\Delta w_{H,i}$ en esta tesis son aproximadamente 10 veces inferiores.

Para el análisis del incremento de pickup a medida que las muestras acumulan hidrógeno, cada vez que completan i ciclos, en la Tabla 4.16 se presentan los pickups acumulados al terminar cada ciclo i de ensayo, para cada una de las muestras. La primera columna indica las muestras ensayadas; la segunda los ciclos de ensayos; la tercera y cuarta el pickup en ppm, calculados con el e_{ox} del Fischer e incremento de masa por unidad de área, respectivamente; la quinta y sexta el pickup en mg/dm² calculadas con el e_{ox} del Fischer e incremento de masa por unidad de área respectivamente; y la séptima es el pickup en porcentaje de hidrógeno.

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$		Δw_H (mg/dm ²)		%H
		$[H_f]_{ac-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{ac-Tot}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Fischer	
M₃₃₋₃₄	0					
M_{G15-16}	0					
M₁₋₂	1	395 ± 60	336 ± 51	18 ± 3	16 ± 2	39 ± 5
M₅₋₆	1*	287 ± 44	241 ± 37	13 ± 2	11 ± 2	
M_{G13-14}	1	423 ± 59	399 ± 56	22 ± 3	20 ± 3	
M₁₇₋₁₈	Tot	937 ± 133	740 ± 105	44 ± 6	35 ± 5	
	1	514 ± 76	366 ± 54	24 ± 4	17 ± 3	
	2	937 ± 133	740 ± 105	44 ± 6	35 ± 5	
M₇₋₈	Tot	587 ± 85	576 ± 83	27 ± 4	27 ± 4	
	1*	289 ± 44	233 ± 36	13 ± 2	11 ± 2	
	2	587 ± 85	576 ± 83	27 ± 4	27 ± 4	
M_{G11-12}	Tot	774 ± 106	728 ± 100	40 ± 5	37 ± 5	
	1	391 ± 55	342 ± 48	20 ± 3	17 ± 2	
	2	774 ± 106	728 ± 100	40 ± 5	37 ± 5	
M₂₇₋₂₈	Tot	1309 ± 185	1307 ± 185	61 ± 9	61 ± 9	
	1	417 ± 64	485 ± 74	19 ± 3	23 ± 3	

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$		$\Delta w_H (mg/dm^2)$		%H
		$[H_f]_{ac-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{ac-Tot}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Fischer	
	2	828 ± 120	862 ± 125	38 ± 5	40 ± 6	
	3	1309 ± 185	1307 ± 185	61 ± 8	61 ± 8	
M₉₋₁₀	Tot	1036 ± 146	980 ± 139	48 ± 7	45 ± 6	
	1*	293 ± 45	236 ± 36	14 ± 2	11 ± 2	
	2	628 ± 91	578 ± 84	29 ± 4	27 ± 4	
	3	1036 ± 146	980 ± 139	48 ± 7	45 ± 6	
M_{G9-10}	Tot	1099 ± 150	1113 ± 152	56 ± 8	57 ± 8	
	1	359 ± 50	340 ± 47	18 ± 3	17 ± 2	
	2	740 ± 102	725 ± 100	38 ± 5	37 ± 5	
	3	1099 ± 150	1113 ± 152	56 ± 8	57 ± 8	
M₁₉₋₂₀	Tot	1714 ± 240	1636 ± 229	80 ± 11	77 ± 11	
	1	412 ± 63	389 ± 60	19 ± 3	18 ± 3	
	2	843 ± 122	762 ± 110	39 ± 5	35 ± 5	
	3	1297 ± 183	1206 ± 170	60 ± 8	56 ± 8	
	4	1714 ± 240	1636 ± 229	80 ± 11	77 ± 10	
M₂₃₋₂₄	Tot	1741 ± 244	1652 ± 231	81 ± 11	77 ± 11	
	1	413 ± 64	391 ± 60	19 ± 3	18 ± 3	
	2	840 ± 121	772 ± 112	39 ± 5	36 ± 5	
	3	1306 ± 185	1220 ± 173	61 ± 8	57 ± 8	
	4	1741 ± 244	1652 ± 231	81 ± 11	77 ± 11	
M_{G7-8}	Tot	1524 ± 208	1461 ± 199	79 ± 11	75 ± 10	
	1	357 ± 50	312 ± 44	18 ± 3	16 ± 2	
	2	715 ± 98	700 ± 96	37 ± 5	36 ± 5	
	3	1090 ± 149	1054 ± 144	56 ± 8	54 ± 7	
	4	1524 ± 208	1461 ± 199	79 ± 11	75 ± 10	
M₁₃₋₁₄	Tot	2088 ± 290	1973 ± 274	97 ± 13	92 ± 13	
	1	390 ± 60	338 ± 52	18 ± 3	16 ± 2	
	2	755 ± 109	748 ± 108	35 ± 5	35 ± 5	
	3	1234 ± 174	1122 ± 159	57 ± 8	52 ± 7	
	4	1683 ± 235	1559 ± 218	78 ± 11	73 ± 10	
	5	2088 ± 290	1973 ± 274	97 ± 13	92 ± 13	
M₃₁₋₃₂	Tot	2238 ± 311	2105 ± 292	104 ± 14	99 ± 14	
	1	418 ± 64	384 ± 59	19 ± 3	18 ± 3	
	2	818 ± 118	758 ± 109	38 ± 5	35 ± 5	
	3	1270 ± 179	1200 ± 169	59 ± 8	56 ± 8	
	4	1717 ± 240	1631 ± 228	80 ± 11	77 ± 10	
	5	2238 ± 311	2105 ± 292	104 ± 14	99 ± 13	
M_{G5-6}	Tot	1864 ± 253	1852 ± 252	95 ± 13	95 ± 13	

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$		$\Delta w_H (mg/dm^2)$		%H
		$[H_f]_{ac-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{ac-Tot}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Fischer	
	1	350 ± 49	320 ± 45	18 ± 2	16 ± 2	
	2	717 ± 98	696 ± 96	37 ± 5	36 ± 5	
	3	1085 ± 148	1044 ± 143	55 ± 8	53 ± 7	
	4	1496 ± 204	1455 ± 198	76 ± 10	74 ± 10	
	5	1864 ± 253	1852 ± 252	95 ± 13	95 ± 13	
M₁₅₋₁₆	Tot	2611 ± 361	2431 ± 336	121 ± 17	113 ± 16	
	1	385 ± 59	339 ± 52	18 ± 3	16 ± 2	
	2	791 ± 114	748 ± 108	37 ± 5	35 ± 5	
	3	1248 ± 177	1120 ± 158	58 ± 8	52 ± 7	
	4	1712 ± 239	1555 ± 217	79 ± 11	72 ± 10	
	5	2119 ± 294	1971 ± 274	98 ± 13	92 ± 12	
	6	2611 ± 361	2431 ± 336	121 ± 16	113 ± 15	
M₂₁₋₂₂	Tot	2594 ± 359	2444 ± 338	121 ± 17	115 ± 16	
	1	409 ± 63	378 ± 58	19 ± 3	18 ± 3	
	2	833 ± 120	742 ± 107	39 ± 5	35 ± 5	
	3	1264 ± 179	1175 ± 166	59 ± 8	55 ± 8	
	4	1662 ± 232	1598 ± 224	77 ± 11	75 ± 10	
	5	2166 ± 301	2069 ± 287	101 ± 14	97 ± 13	
	6	2594 ± 359	2444 ± 338	121 ± 16	115 ± 16	
M₂₅₋₂₆	Tot	2552 ± 353	2471 ± 342	120 ± 17	116 ± 16	
	1	384 ± 59	379 ± 58	18 ± 3	18 ± 3	
	2	841 ± 122	765 ± 111	39 ± 6	36 ± 5	
	3	1306 ± 185	1211 ± 171	61 ± 8	57 ± 8	
	4	1663 ± 233	1635 ± 229	78 ± 11	77 ± 11	
	5	2158 ± 300	2099 ± 292	101 ± 14	99 ± 13	
	6	2552 ± 353	2471 ± 342	120 ± 16	116 ± 16	
M₂₉₋₃₀	Tot	2636 ± 364	2489 ± 344	123 ± 17	117 ± 16	
	1	409 ± 63	384 ± 59	19 ± 3	18 ± 3	
	2	805 ± 116	759 ± 110	38 ± 5	35 ± 5	
	3	1299 ± 184	1203 ± 170	61 ± 8	56 ± 8	
	4	1682 ± 235	1633 ± 228	79 ± 11	77 ± 10	
	5	2225 ± 309	2107 ± 293	104 ± 14	99 ± 13	
	6	2636 ± 364	2489 ± 344	123 ± 17	117 ± 16	
M_{G1-2}	Tot	2347 ± 319	2277 ± 309	401 ± 54	117 ± 16	
	1	343 ± 48	314 ± 44	17 ± 2	16 ± 2	
	2	721 ± 99	692 ± 95	37 ± 5	35 ± 5	
	3	1100 ± 150	1039 ± 142	56 ± 8	53 ± 7	
	4	1494 ± 203	1445 ± 197	76 ± 10	74 ± 10	

Muestras	Ciclos	$[H_f]_{ppm}$		$\Delta w_H (mg/dm^2)$		%H
		$[H_f]_{ac-Tot}$ Fischer	$[H_f]_{ac-Tot}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Δw_{ac}	$\Delta w_{H_{ac-Tot}}$ Fischer	
	5	1863 ± 253	1834 ± 249	95 ± 13	94 ± 13	
	6	2347 ± 319	2277 ± 309	120 ± 16	117 ± 16	
M ₁₁₋₁₂	Tot	2739 ± 378	2641 ± 364	131 ± 18	127 ± 18	
	1*	269 ± 41	237 ± 36	13 ± 2	11 ± 2	
	2	590 ± 86	571 ± 83	28 ± 4	27 ± 4	
	3	983 ± 139	997 ± 142	47 ± 7	48 ± 7	
	4	1463 ± 205	1377 ± 193	70 ± 10	66 ± 9	
	5	1917 ± 267	1805 ± 251	92 ± 13	87 ± 12	
	6	2271 ± 314	2198 ± 304	109 ± 15	106 ± 15	
	7	2739 ± 378	2641 ± 364	131 ± 18	127 ± 18	
M _{G3-4}	Tot	2659 ± 361	2615 ± 355	136 ± 18	134 ± 18	
	1	347 ± 49	318 ± 44	18 ± 2	16 ± 2	
	2	729 ± 100	687 ± 94	37 ± 5	35 ± 5	
	3	1080 ± 147	1028 ± 140	55 ± 7	53 ± 7	
	4	1471 ± 200	1431 ± 195	75 ± 10	73 ± 10	
	5	1860 ± 253	1819 ± 247	95 ± 13	94 ± 13	
	6	2285 ± 310	2228 ± 302	117 ± 16	115 ± 15	
	7	2659 ± 361	2615 ± 355	136 ± 18	134 ± 18	
M ₃₋₄	Tot	3204 ± 441	3010 ± 414	148 ± 20	139 ± 19	
	1	406 ± 62	347 ± 53	19 ± 3	16 ± 2	
	2*	636 ± 92	574 ± 83	29 ± 4	27 ± 4	
	3	1006 ± 143	916 ± 130	47 ± 6	42 ± 6	
	4	1442 ± 202	1354 ± 190	67 ± 9	63 ± 9	
	5	1969 ± 274	1743 ± 242	91 ± 12	81 ± 11	
	6	2423 ± 335	2169 ± 300	112 ± 15	100 ± 14	
	7	2790 ± 385	2577 ± 355	129 ± 17	119 ± 16	
	8	3204 ± 441	3010 ± 414	148 ± 20	139 ± 19	

Tabla 4. 16 – Pickup de hidrógeno acumulado en cada ciclo de ensayo para cada una de las muestras, presentados en ppm y mg/dm². * ciclos ensayados a 340 °C.

Con los valores presentados en la Tabla 4.16, en la Figura 4.30 se grafica la concentración de hidrogeno en ppm acumulado por cada muestra al completar i ciclos (valores extraídos de la columna 3 y 4, en función de la columna 2); y en la Figura 4.31 se grafica la masa de hidrogeno por unidad de área acumulada por cada muestra al completar i ciclos (valores extraídos de la columna 5 y 6, en función de la columna 2). En ambas figuras, además, se presenta la diferencia porcentual entre el máximo y mínimo pickup acumulado en cada ciclo de ensayo

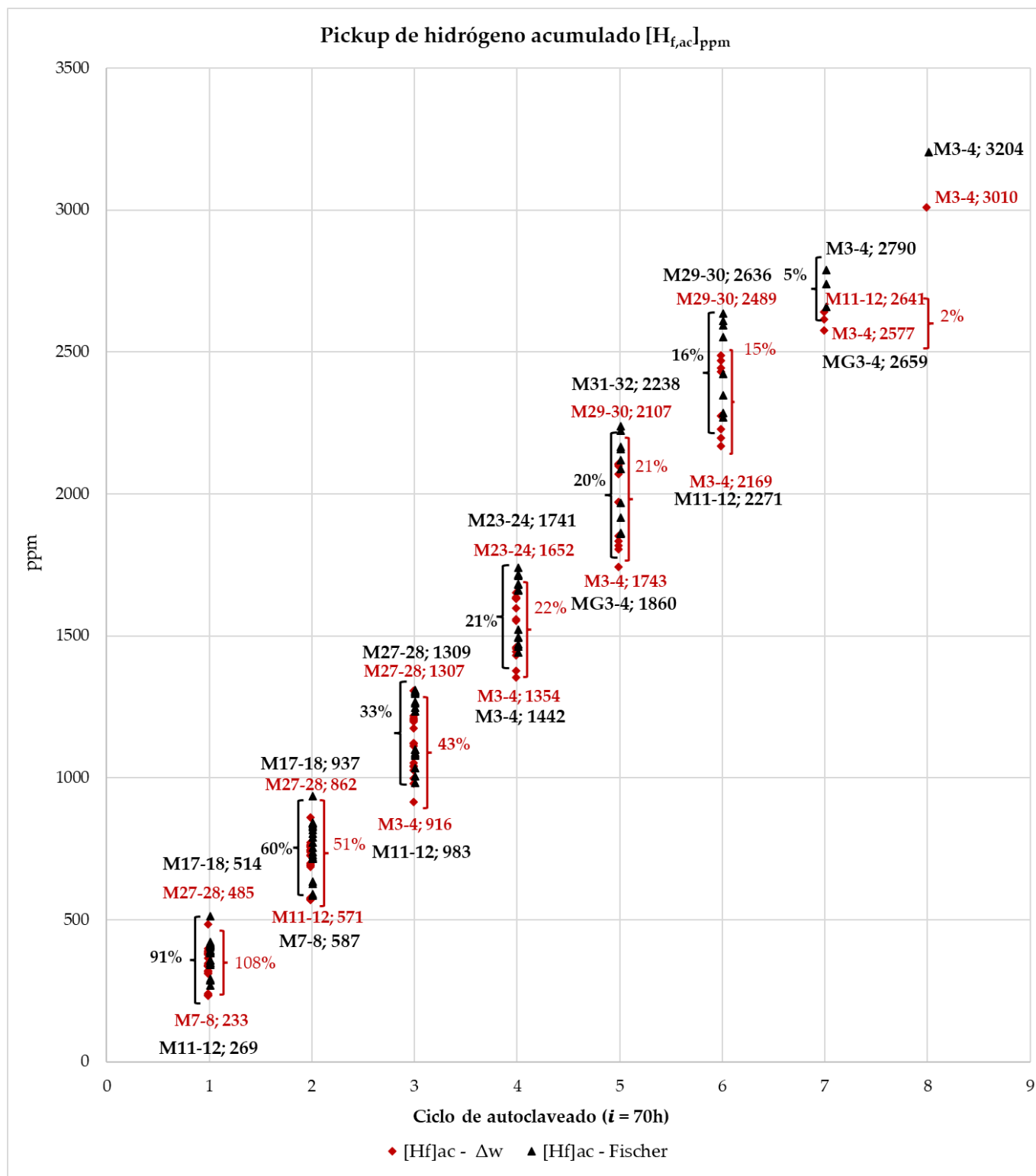


Figura 4. 30 – Pickup del hidrógeno en ppm acumulado en cada ciclo de ensayo ($[H_{f,ac}]_{ppm}$). Se muestra la diferencia porcentual entre la máxima y mínima $[H]$ por ciclo.

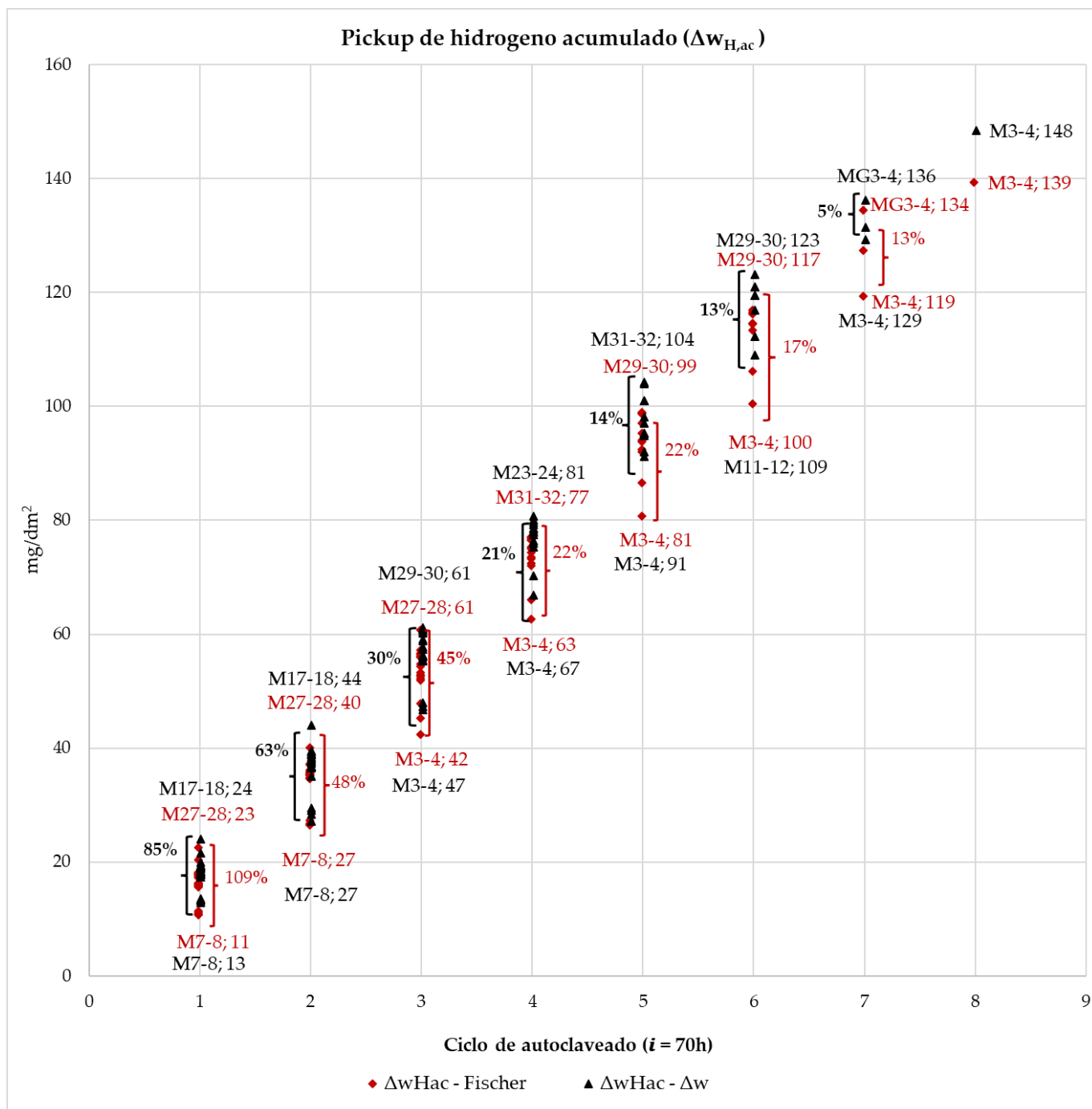


Figura 4. 31 – Pickup de hidrógeno acumulado en mg/dm² en cada ciclo de ensayo ($\Delta w_{H,ac}$). Se muestra la difrerencia porcentual entre la máxima y mínima [H] por ciclo.

En los gráficos se observa que el pickup del hidrógeno crece en función del tiempo (al igual que la Figura 4.25, 4.26 y 4.27). La diferencia porcentual en ambos gráficos presenta un decrecimiento a medida que las muestras acumulan ciclos de ensayos. La diferencia porcentual en el ciclo 1 entre el máximo y mínimo es del: 91 % y 108 %, en términos de la $[H_{f,ac}]_{ppm}$ (Figura

4.29); y 85 % y 109 %, en términos de $\Delta w_{H,ac}$ (Figura 4.31). Y para el ciclo 7 la diferencia porcentual es del: 5 % y 2 %, en términos de la $[H_f,ac]_{ppm}$ (Figura 4.30); y 5 % y 13 %, en términos de $\Delta w_{H,ac}$ (Figura 4.30). Estas diferencias también se observan en el análisis individual por ciclo (Figura 4.28 y 4.29).

Las diferencias mayores en el ciclo 1, entre el máximo y mínimo, se debe a que los gráficos fueron realizados considerando todos los ensayos, los realizados a 340 °C y 343 °C.

Para analizar el incremento del pickup en muestras individuales a medida que incrementan la cantidad de ciclos acumulados i ; en la Figura 4.32 se grafica el pickup acumulado, para ambas unidades, ciclo a ciclo para las muestras que completaron mayor cantidad de ensayos, la muestra M₃₋₄ (8 ciclos, 560 h), y las muestras M₁₁₋₁₂ y M_{G3-4} (7 ciclos, 490 h).

Debido a que las muestras M₃₋₄ y M₁₁₋₁₂ presentan 1 ciclo de ensayo a 340 °C (Tabla 4.1 y 4.3), para la gráfica no se considera lo obtenido en dicho ensayo, solo se consideran los ensayos a 343°C. La gráfica de la zona superior y con escala en el eje derecho corresponde al pickup en $[H_f]_{ppm}$; y la gráfica inferior con escala en el eje izquierdo corresponde al pickup en Δw_H . Como el comportamiento del crecimiento del pickup es igual para los tres métodos, para el gráfico se considera el pickup obtenido con el espesor de óxido medido por el Fischer (valores extraídos de la columna 3 y 5, en función de la columna 2, Tabla 4.16). Además, con estos valores se traza una función lineal para las tres muestras. Además, se presenta la diferencia porcentual relativa de pickup entre ciclo y ciclo.

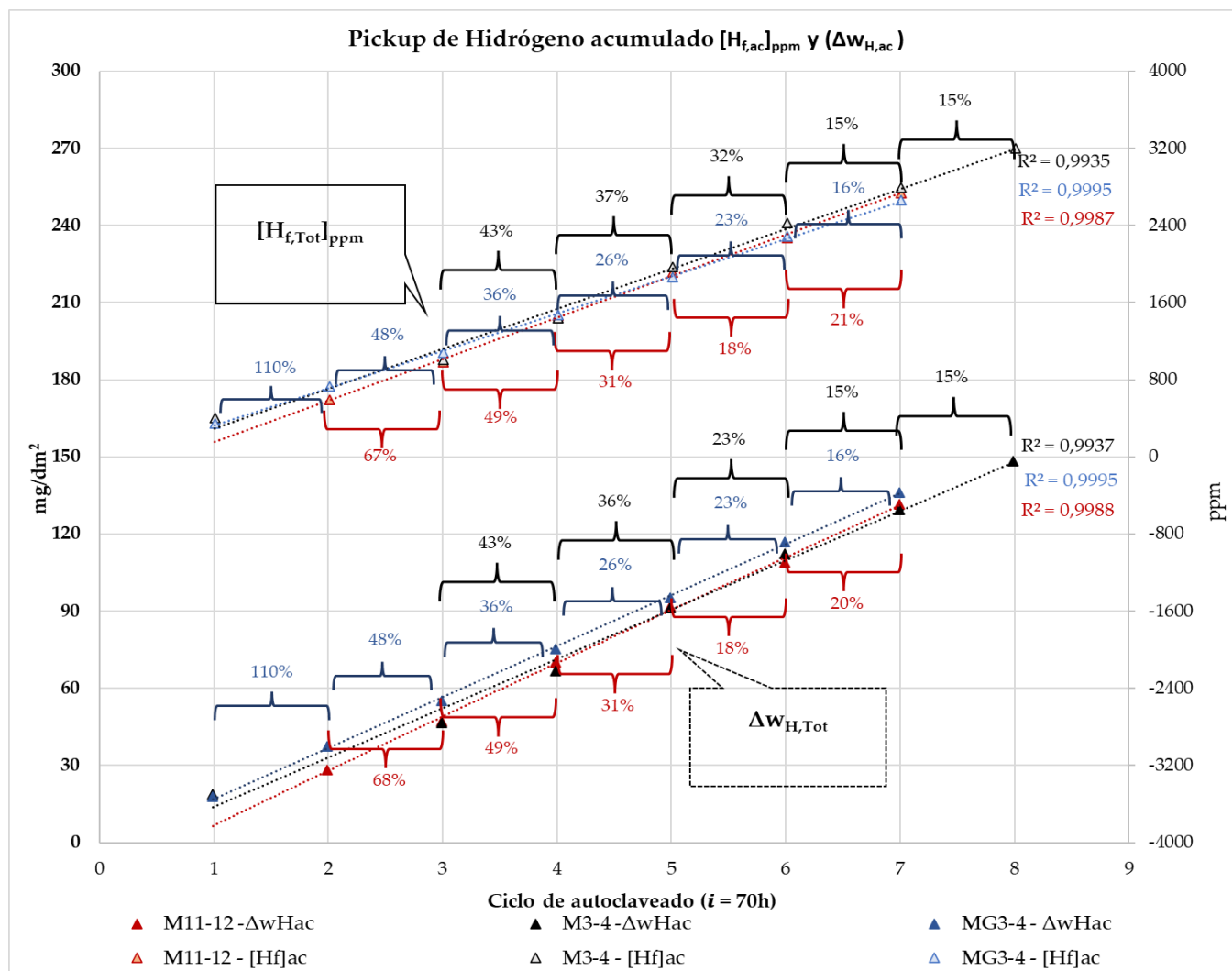


Figura 4. 32 - Pickup de hidrógeno acumulado, en ppm y mg/dm², en cada ciclo de ensayo para las muestras M₃₋₄, M_{G3-4} y M₁₁₋₁₂, 343 °C. Se muestra la diferencia porcentual de la [H] relativo al ensayo anterior.

Del gráfico se observa el crecimiento del pickup en función a los ciclos de ensayo en ambas unidades. La muestra M₃₋₄ con 8 ciclos de ensayo (560 h) entre el ciclo 3 y 4 incremento un 43 % de pickup (para ambas unidades), y en su último ensayo (entre el ciclo 7 y 8) incremento un 15 % (también para ambas unidades), esto se observa en ambas unidades. La muestra M₁₁₋₁₂ con 7 ciclos de ensayo (490 h) entre el ciclo 2 y 3 incrementó un 68 % y un 67 % de pickup, y en su último ensayo (entre el ciclo 6 y 7) incrementó un 20 % y un 21% en $\Delta w_{H,ac}$ y $[H_{f,ac}]_{ppm}$, respectivamente. La muestra M_{G3-4} con 7 ciclos de ensayo (490 h) entre el ciclo 1 y 2 incremento un 110 % de pickup, y en su último ensayo (entre el ciclo 7 y 8) incrementó un 16 %, esto se observa en ambas unidades en cada caso. Comparando estos incrementos, podemos observar que a medida que las muestras

acumulan ensayos, su capacidad de absorber hidrógeno en términos relativos va disminuyendo. En los primeros ciclos de ensayos, absorben el doble de hidrógeno, y esto va reduciendo con la cantidad de ensayos acumulados. No obstante, se observa un crecimiento el hidrógeno absorbido en cada ciclo de ensayo.

Otra forma de evaluar el %H, según Kass [37], es representar la masa total de hidrógeno absorbida por unidad de área de muestra Ec. (4.15 $\Delta w_H = m_H / Ap$) en función de la masa de oxígeno absorbida por unidad de área de la muestra:

$$\Delta w_O = \frac{m_O}{Ap} \quad (4.21)$$

Con el objeto de observar el crecimiento del incremento de masa del hidrógeno respecto al incremento de masa del oxígeno por unidad de área, en la Figura 4.33 se gráfica la relación entre $\Delta w_{H,Tot}$ y $\Delta w_{O,Tot}$, es decir, el total de masa de oxígeno e hidrógeno absorbido para cada una de las muestras. Con los valores obtenidos se realizó una función lineal.

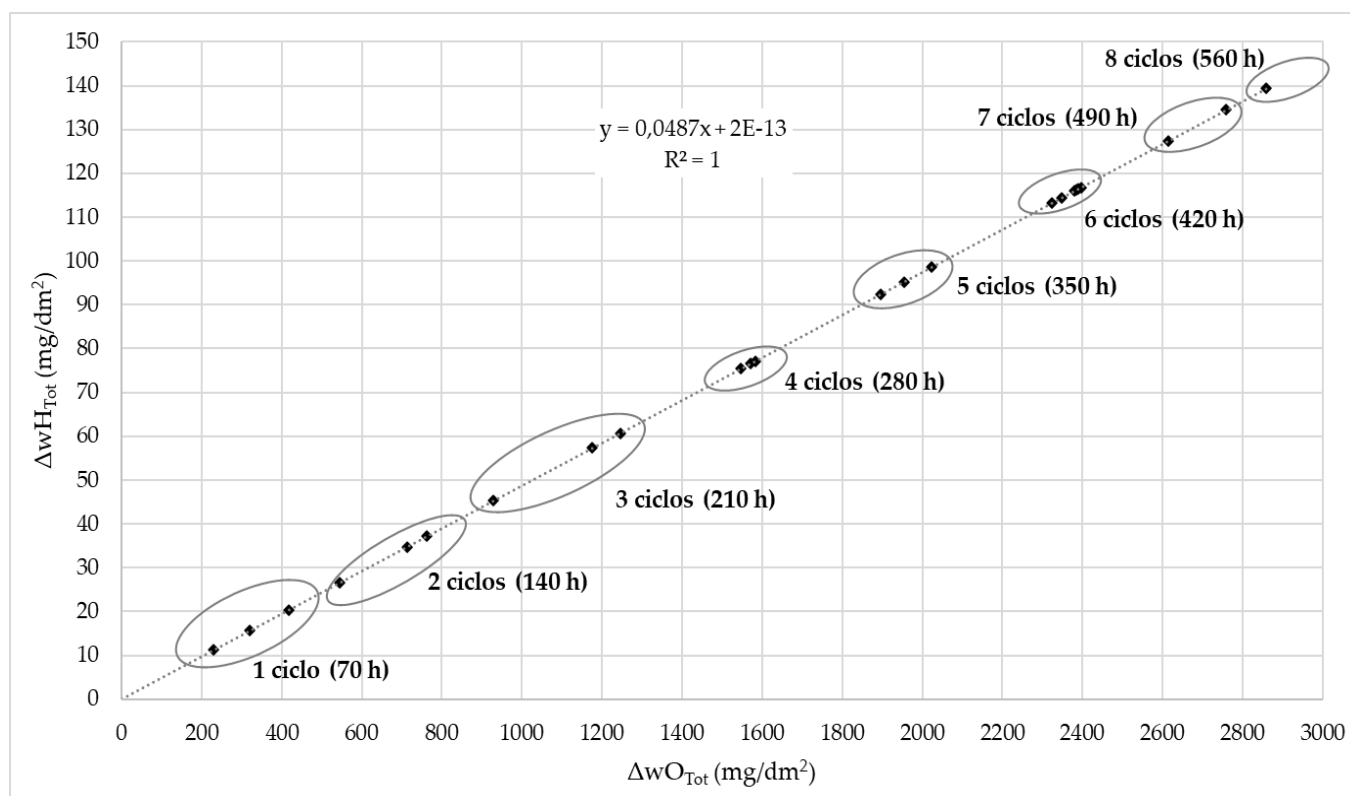


Figura 4. 33 - Masa de hidrógeno por unidad de área total en función de la masa del oxígeno por unidad de área total.

Como era de esperarse y por la relación que existe entre las ecuaciones de cada parámetro, la función es una recta perfecta con $R^2 = 1$. Siendo la ecuación de la recta $y = B \cdot x + A$ se traduce como $\Delta w_H = B \cdot \Delta w_O + a$, siendo $B = 0.05$. Utilizando la estequiometria de la Ec. (2.1: $Zr + 2 H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$) y considerando $A = 0$, se puede demostrar la relación entre la pendiente de la recta B y el %H absorbido es:

$$B = \frac{\Delta w_H}{\Delta w_O} = \frac{\left(\frac{\%H}{100}\right) \cdot m_{H, Teor}}{m_O} = \frac{\left(\frac{\%H}{100}\right) \cdot m_{ZrO_2} \cdot \frac{4.0}{123.2}}{m_{ZrO_2} \cdot \frac{32.0}{123.2}} = \frac{\%H/100}{8} \quad (4.22)$$

resultando $\%H/100 = 8 \cdot B$.

Con esta relación podemos calcular el %H a partir de B , y como era de esperarse para las muestras de este trabajo resulta 39%, siendo la ecuación $\Delta w_{H_i} = 0.05 \Delta w_{O_i}$.

Los ensayos realizados por Kass [37] presentan una pendiente $B = 0.08$ de 64 %H y $B = 0.07$ de 56 %H para las muestras ensayadas a 0.3 M de LiOH a 315 °C y 360 °C respectivamente. Y los ensayos en [8] presentan una pendiente $B = 0.118$ para las muestras ensayadas a 1 M de LiOH a 343 °C. Comparando la pendiente obtenida en esta tesis ($B = 0.05$), se aproxima más a la relación lineal de crecimiento observada en [37].

4.6. Distribución de hidruros

Para el análisis de la distribución de los hidruros, como se menciona en la sección 2.6, los factores a analizar son: el flujo de ingreso de hidrógeno, el semiespesor de las muestras y los ciclos de ensayo.

4.6.1. Flujo de hidrógeno

La distribución de hidruros en las muestras ensayadas se analiza en base a la información teórica presentada en la sección 2.7, principalmente teniendo en cuenta la Figura 2.4. (Figura 4.34 en esta sección), que establece una relación empírica entre el flujo de entrada de hidrógeno (J_0) y

la obtención de distribuciones homogéneas y aglomerados de hidruros en muestras de Zry-2 autoclaveadas en LiOH, sin ciclado térmico, con contenidos de hidrógeno superiores a la solubilidad terminal a la temperatura del ensayo.

Para el análisis de los hidruros formados en las muestras, se calcularon los valores del flujo de entrada del hidrógeno ($J_{0,i}$) para cada uno de los ciclos. Los $J_{0,i}$ se calcularon mediante la Ec. (2.14). En la Tabla 4.17 se presenta los flujos de hidrógeno estimados considerando el espesor de óxido medido por el Fischer. La primera columna indica las muestras ensayadas; la segunda el ciclo de ensayo; la tercera el pickup en términos de $[H_{f,i}]_{ppm}$; la cuarta el pickup en términos de $\Delta w_{H,i}$; y la quinta el flujo de hidrógeno en cada ciclo de ensayo.

Muestras	Ciclos	$[H_{f,i}]_{ppm}$ Fischer	$\Delta w_{H,i}$ Fischer	$J_{0,i}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$) Fischer
M₃₃₋₃₄	0			
M_{G15-16}	0			
M₁₋₂	1	395 ± 28	18 ± 1	8.68×10^{-4}
M₅₋₆	1*	287 ± 21	13 ± 1	6.39×10^{-4}
M_{G13-14}	1	423 ± 15	22 ± 1	9.29×10^{-4}
M₁₇₋₁₈	Tot	937 ± 41	44 ± 2	
	1	514 ± 32	24 ± 1	1.14×10^{-3}
	2	424 ± 26	20 ± 1	9.44×10^{-4}
M₇₋₈	Tot	587 ± 30	27 ± 1	
	1*	289 ± 21	13 ± 1	6.40×10^{-4}
	2	298 ± 22	14 ± 1	6.61×10^{-4}
M_{G11-12}	Tot	774 ± 19	40 ± 1	
	1	391 ± 14	20 ± 1	8.66×10^{-4}
	2	383 ± 14	20 ± 1	8.47×10^{-4}
M₂₇₋₂₈	Tot	1309 ± 56	61 ± 3	
	1	417 ± 31	19 ± 1	8.57×10^{-4}
	2	411 ± 30	19 ± 1	9.06×10^{-4}
	3	482 ± 35	22 ± 2	1.06×10^{-3}
M₉₋₁₀	Tot	1036 ± 43	48 ± 2	
	1*	293 ± 21	14 ± 1	
	2	335 ± 24	16 ± 1	7.42×10^{-4}
	3	407 ± 29	19 ± 1	8.34×10^{-4}
M_{G9-10}	Tot	1099 ± 23	56 ± 1	
	1	359 ± 13	18 ± 1	7.99×10^{-4}

Muestras	Ciclos	$[H_{f,i}]_{ppm}$ Fischer	$\Delta w_{H,i}$ Fischer	$J_{0,i}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$) Fischer
	2	382 ± 14	20 ± 1	8.48×10^{-4}
	3	359 ± 13	18 ± 1	7.98×10^{-4}
M_{19-20}	Tot	1714 ± 62	80 ± 3	
	1	412 ± 30	19 ± 1	8.49×10^{-4}
	2	431 ± 31	20 ± 1	9.50×10^{-4}
	3	453 ± 33	21 ± 2	9.96×10^{-4}
	4	417 ± 30	19 ± 1	9.19×10^{-4}
M_{23-24}	Tot	1741 ± 64	81 ± 3	
	1	413 ± 30	19 ± 1	8.52×10^{-4}
	2	427 ± 31	20 ± 1	9.42×10^{-4}
	3	466 ± 34	22 ± 2	1.02×10^{-3}
	4	435 ± 32	20 ± 1	9.59×10^{-4}
M_{G7-8}	Tot	1524 ± 27	79 ± 1	
	1	357 ± 13	18 ± 1	7.87×10^{-4}
	2	358 ± 13	19 ± 1	7.34×10^{-4}
	3	375 ± 13	19 ± 1	8.22×10^{-4}
	4	433 ± 16	22 ± 1	9.44×10^{-4}
M_{13-14}	Tot	2088 ± 68	97 ± 3	
	1	390 ± 28	18 ± 1	8.64×10^{-4}
	2	365 ± 26	17 ± 1	7.53×10^{-4}
	3	479 ± 35	22 ± 2	1.05×10^{-3}
	4	449 ± 32	21 ± 2	9.87×10^{-4}
	5	405 ± 29	19 ± 1	8.91×10^{-4}
M_{31-32}	Tot	2238 ± 72	104 ± 3	
	1	418 ± 30	19 ± 1	8.64×10^{-4}
	2	400 ± 29	19 ± 1	8.88×10^{-4}
	3	451 ± 32	21 ± 2	9.96×10^{-4}
	4	447 ± 32	21 ± 1	9.87×10^{-4}
	5	521 ± 37	24 ± 2	1.14×10^{-3}
M_{G5-6}	Tot	1864 ± 30	95 ± 2	
	1	350 ± 13	18 ± 1	7.69×10^{-4}
	2	366 ± 13	19 ± 1	7.46×10^{-4}
	3	369 ± 13	19 ± 1	8.05×10^{-4}
	4	410 ± 15	21 ± 1	8.92×10^{-4}
	5	368 ± 13	19 ± 1	8.03×10^{-4}
M_{15-16}	Tot	2611 ± 78	121 ± 4	
	1	385 ± 28	18 ± 1	8.54×10^{-4}
	2	406 ± 30	19 ± 1	8.37×10^{-4}
	3	457 ± 33	21 ± 2	1.01×10^{-3}

Muestras	Ciclos	$[H_{f,i}]_{ppm}$ Fischer	$\Delta w_{H,i}$ Fischer	$J_{0,i}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$) Fischer
	4	464 ± 34	22 ± 2	1.02×10^{-3}
	5	406 ± 30	19 ± 1	8.95×10^{-4}
	6	493 ± 36	23 ± 2	1.08×10^{-3}
M_{21-22}	Tot	2594 ± 78	121 ± 4	
	1	409 ± 30	19 ± 1	8.45×10^{-4}
	2	424 ± 31	20 ± 1	9.36×10^{-4}
	3	431 ± 31	20 ± 1	9.50×10^{-4}
	4	398 ± 29	19 ± 1	8.80×10^{-4}
	5	505 ± 37	24 ± 2	1.11×10^{-3}
	6	427 ± 31	20 ± 1	9.43×10^{-4}
M_{25-26}	Tot	2552 ± 77	120 ± 4	
	1	384 ± 28	18 ± 1	7.96×10^{-4}
	2	458 ± 33	21 ± 2	1.01×10^{-3}
	3	465 ± 34	22 ± 2	1.03×10^{-3}
	4	357 ± 26	17 ± 1	7.94×10^{-4}
	5	495 ± 36	23 ± 2	1.09×10^{-3}
	6	394 ± 29	18 ± 1	8.76×10^{-4}
M_{29-30}	Tot	2636 ± 79	123 ± 4	
	1	409 ± 30	19 ± 1	8.44×10^{-4}
	2	396 ± 29	19 ± 1	8.77×10^{-4}
	3	494 ± 36	23 ± 2	1.08×10^{-3}
	4	382 ± 28	18 ± 1	8.45×10^{-4}
	5	543 ± 40	25 ± 2	1.19×10^{-3}
	6	411 ± 30	19 ± 1	9.07×10^{-4}
M_{G1-2}	Tot	2347 ± 34	120 ± 2	
	1	343 ± 12	17 ± 1	7.53×10^{-4}
	2	378 ± 13	19 ± 1	7.70×10^{-4}
	3	379 ± 13	19 ± 1	8.28×10^{-4}
	4	393 ± 14	20 ± 1	8.56×10^{-4}
	5	370 ± 13	19 ± 1	8.06×10^{-4}
	6	484 ± 17	25 ± 1	1.05×10^{-3}
M_{11-12}	Tot	2739 ± 78	131 ± 4	
	1*	269 ± 20	13 ± 1	4.95×10^{-4}
	2	321 ± 24	15 ± 1	5.89×10^{-4}
	3	393 ± 29	19 ± 1	6.65×10^{-4}
	4	480 ± 35	23 ± 2	8.64×10^{-4}
	5	454 ± 34	22 ± 2	8.18×10^{-4}
	6	354 ± 26	17 ± 1	6.44×10^{-4}
	7	468 ± 35	22 ± 2	8.43×10^{-4}

Muestras	Ciclos	$[H_{f,i}]_{ppm}$ Fischer	$\Delta w_{H,i}$ Fischer	$J_{0,i}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$) Fischer
M_{G3-4}	Tot	2659 $\pm$ 36	136 $\pm$ 2	
	1	347 $\pm$ 12	18 $\pm$ 1	7.64X10-4
	2	382 $\pm$ 14	20 $\pm$ 1	7.78X10-4
	3	350 $\pm$ 12	18 $\pm$ 1	7.67X10-4
	4	392 $\pm$ 14	20 $\pm$ 1	8.54X10-4
	5	389 $\pm$ 14	20 $\pm$ 1	8.47X10-4
	6	424 $\pm$ 15	22 $\pm$ 1	9.23X10-4
	7	375 $\pm$ 13	19 $\pm$ 1	8.18X10-4
M₃₋₄	Tot	3204 $\pm$ 84	148 $\pm$ 4	
	1	406 $\pm$ 30	19 $\pm$ 1	8.90X10-4
	2*	231 $\pm$ 17	11 $\pm$ 1	5.15X10-4
	3	370 $\pm$ 27	17 $\pm$ 1	8.18X10-4
	4	436 $\pm$ 32	20 $\pm$ 1	8.92X10-4
	5	527 $\pm$ 38	24 $\pm$ 2	1.15X10-3
	6	454 $\pm$ 33	21 $\pm$ 2	9.94X10-4
	7	367 $\pm$ 27	17 $\pm$ 1	8.09X10-4
	8	414 $\pm$ 30	19 $\pm$ 1	9.10X10-4

Tabla 4. 17 – Flujos de ingreso de hidrógeno en cada ciclo de ensayo. * ciclos ensayados a 340 °C.

De la Tabla 4.17 se observa que los flujos de hidrógeno se encuentran entre 4.9×10^{-4} y $1.1 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$. Comparando estos valores, con trabajos citados en la sección 2.5: en [8] las muestras presentan un flujo entre 7.1×10^{-4} y $3.2 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; En [6] presenta flujos de 2×10^{-4} y $3.9 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; En [38] 6.8×10^{-3} y $8.8 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$; En [37] $1.3 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; los flujos obtenidos en esta tesis se encuentran aproximadamente en los mismos rangos.

Según la Figura 4.34, para la temperatura 343 °C se tendrá una distribución homogénea de hidruros para valores de $J_{0,i}$ inferiores a $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; para $J_{0,i}$ comprendidos en el intervalo $1.4 \times 10^{-3} < J_{0,i} < 6.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ existe una probabilidad de la aparición de aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal *layering* en coexistencia con plaquetas de hidruros precipitados en el interior del material.

En la Tabla 4.17, se observa que los $J_{0,i}$ resultan menores que $1.2 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, lo cual indicaría la presencia de hidruros homogéneamente distribuidos. Este resultado se representa gráficamente en la Figura 4.34, donde se representan los valores de esta tesis en el gráfico

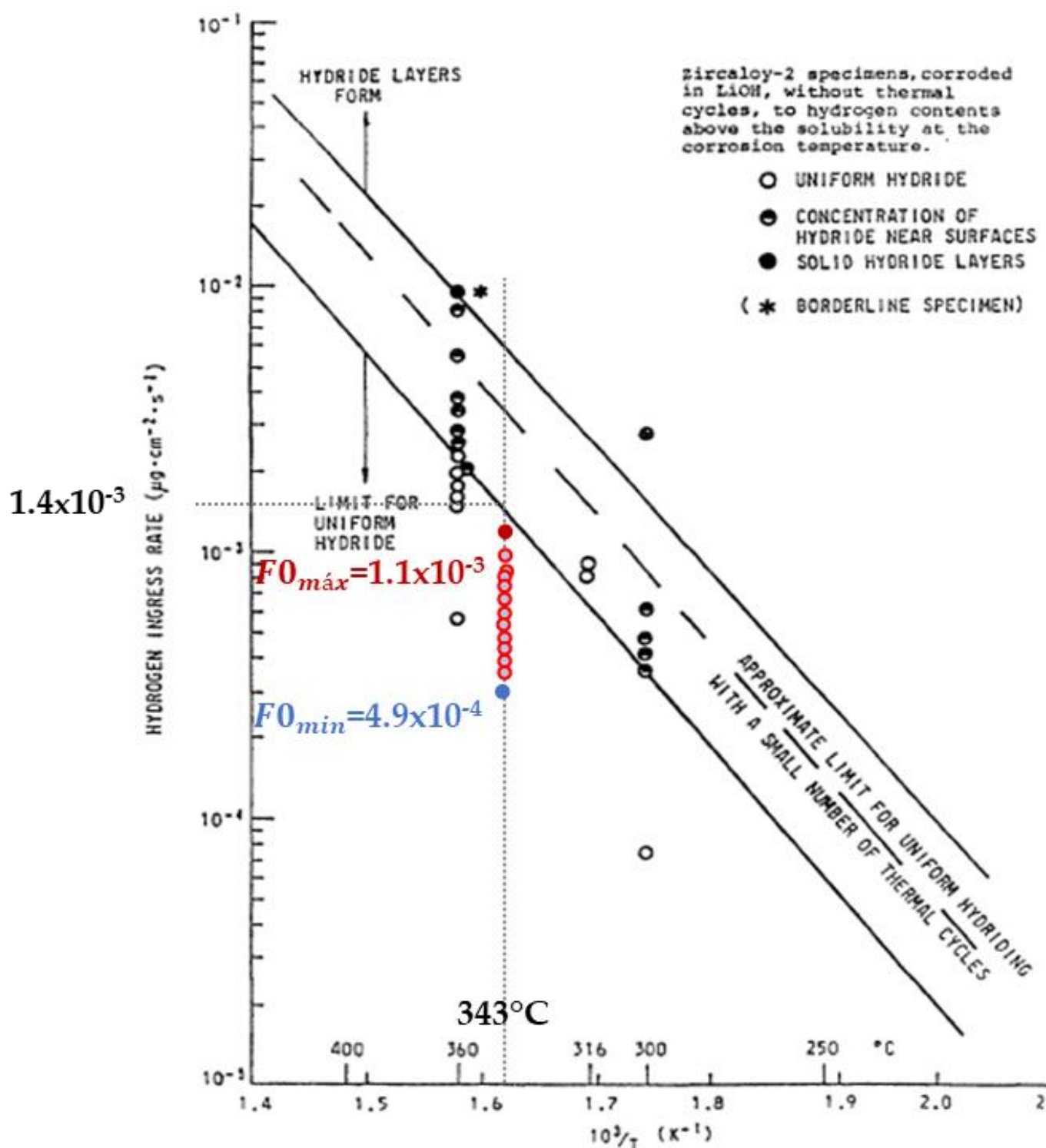


Figura 4. 34 - Flujo crítico de hidrógeno para la formación de capas de hidruros superficiales [1].

De la Figura 4.34 se observa que los flujos obtenidos en esta tesis se encuentran por debajo del límite de hidruros homogéneos, es decir los valores son inferiores a $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Y toda la nube de flujos calculados mediante Ec. (2.14) (Tabla 4.17) se encuentran entre $4.9 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y $1.1 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

De la Tabla 4.17 se observa que el pickup de hidrógeno mínimo obtenido en 1 ciclo de ensayo es de 312 ppm a 343 °C y 231 ppm a 340 °C, estos valores son superiores a la solubilidad sólida terminal de hidrógeno para dichas temperaturas, siendo $C_{\text{STSS}}(343\text{ °C}) = 117\text{ ppm}$ y $C_{\text{STSS}}(340\text{ °C}) = 113\text{ ppm}$ (Ec. 2.15). Según estos valores, superiores a la TSS, las muestras deberían formar *layering*, pero según los flujos calculados y la Figura 4.34 este fenómeno no estará presente. Para corroborar la ausencia de *layering* en la siguiente sección se observa las micrografías de las muestras.

4.6.2. Distribución de hidruros por MO y MEB

Tal lo descrito en la sección 3.5, mediante el microscopio óptico se observó la distribución de los hidruros en cada una de las muestras seleccionadas para la caracterización. En las Figuras 4.35 y 4.36 se muestran las distribuciones de hidruros en función de la cantidad de ciclos de ensayos y la concentración de hidrógeno, en zonas cercanas al óxido.

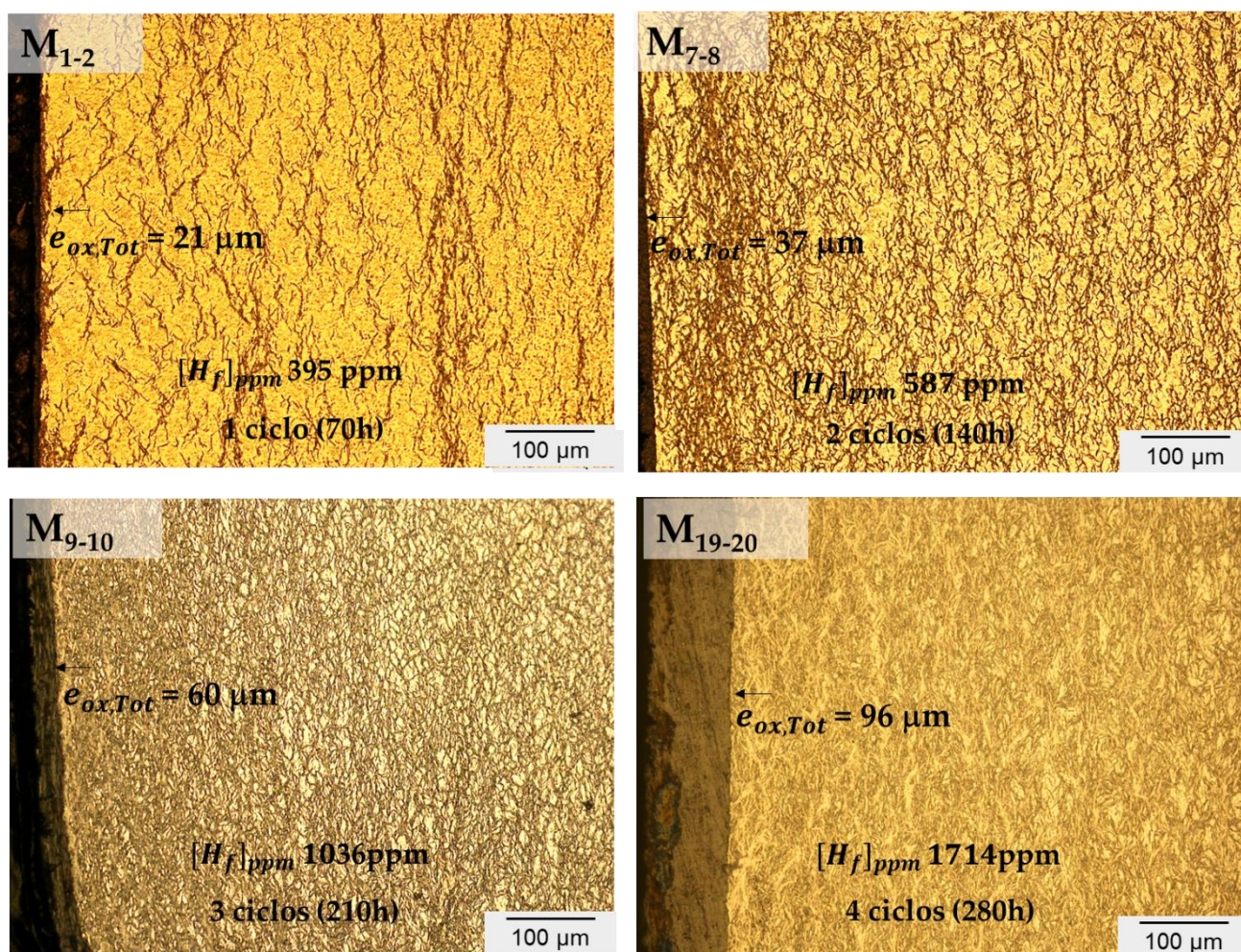


Figura 4. 35 Distribución de Hidruros en muestras de Zry-4 corroídas en 0.3 M de LiOH, MO. Cara axial.

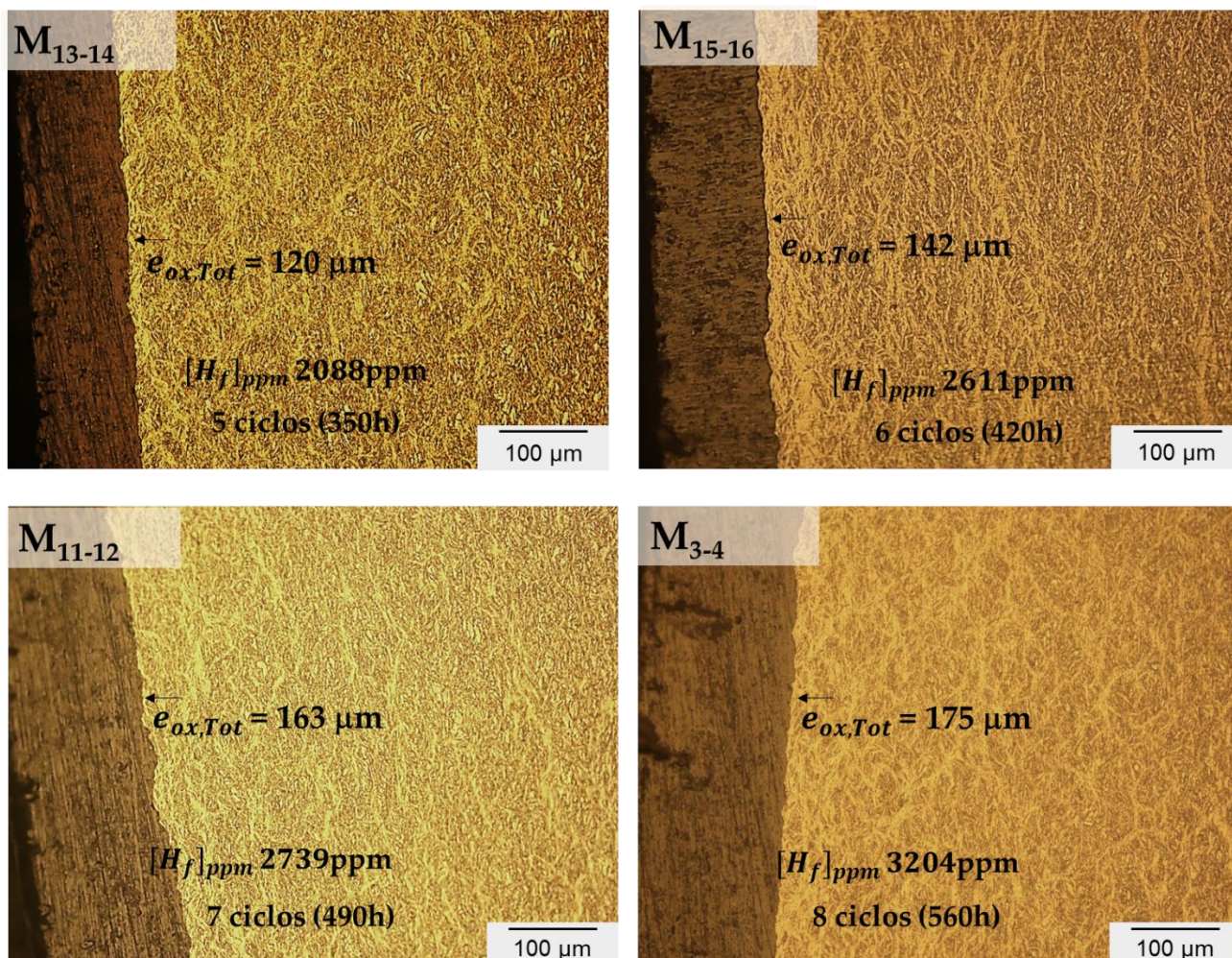


Figura 4. 36 – Distribución de Hidruros en muestras de Zry-4 corroidas en 0.3 M de LiOH, MO. Cara axial.

De las Figuras 4.35 y 4.36 se observa que la muestra M₁₋₂ presenta hidruros en las cara axial del tubo (Figura 3.7) con una orientación bien marcada en la dirección circunferencial. En la muestra M₇₋₈ se observa mayor proporción de hidruros y a diferencia de la muestra M₁₋₂ los hidruros no presentan orientación tan marcada; además se observa en la parte inferior una orientación desordenada, la misma se debe a la microestructura Widmanstätten (más adelante se analiza en mayor detalle). Las muestras M₉₋₁₀, M₁₉₋₂₀, M₁₃₋₁₄, M₁₅₋₁₆, M₁₁₋₁₂ y M₃₋₄ se observa una distribución de hidruros sobre la porción de la cara axial de la muestra mostrada, mayor proporción a medida que incrementa las horas o ciclos de autoclaveado, y la orientación de los hidruros se mantienen en la dirección circunferencial. En las muestras M₇₋₈, M₉₋₁₀ y M₁₅₋₁₆ se observa algunos aglomerados cerca de la interfase óxido/metal.

En la figura 4.37 se presentan distribuciones de hidruros en toda la cara axial del tubo (plano cara perpendicular a la dirección axial del tubo, Figura 3.7), para diferentes muestras, es decir, desde la cara interna hasta la cara externa (espesor del tubo). En estas micrografías se puede apreciar que la cantidad de hidruros incrementa con la cantidad de horas de autoclaveado en todo el espesor del tubo. Además, en la muestra M_{1-2} y M_{9-10} se observa aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal en ambas caras.

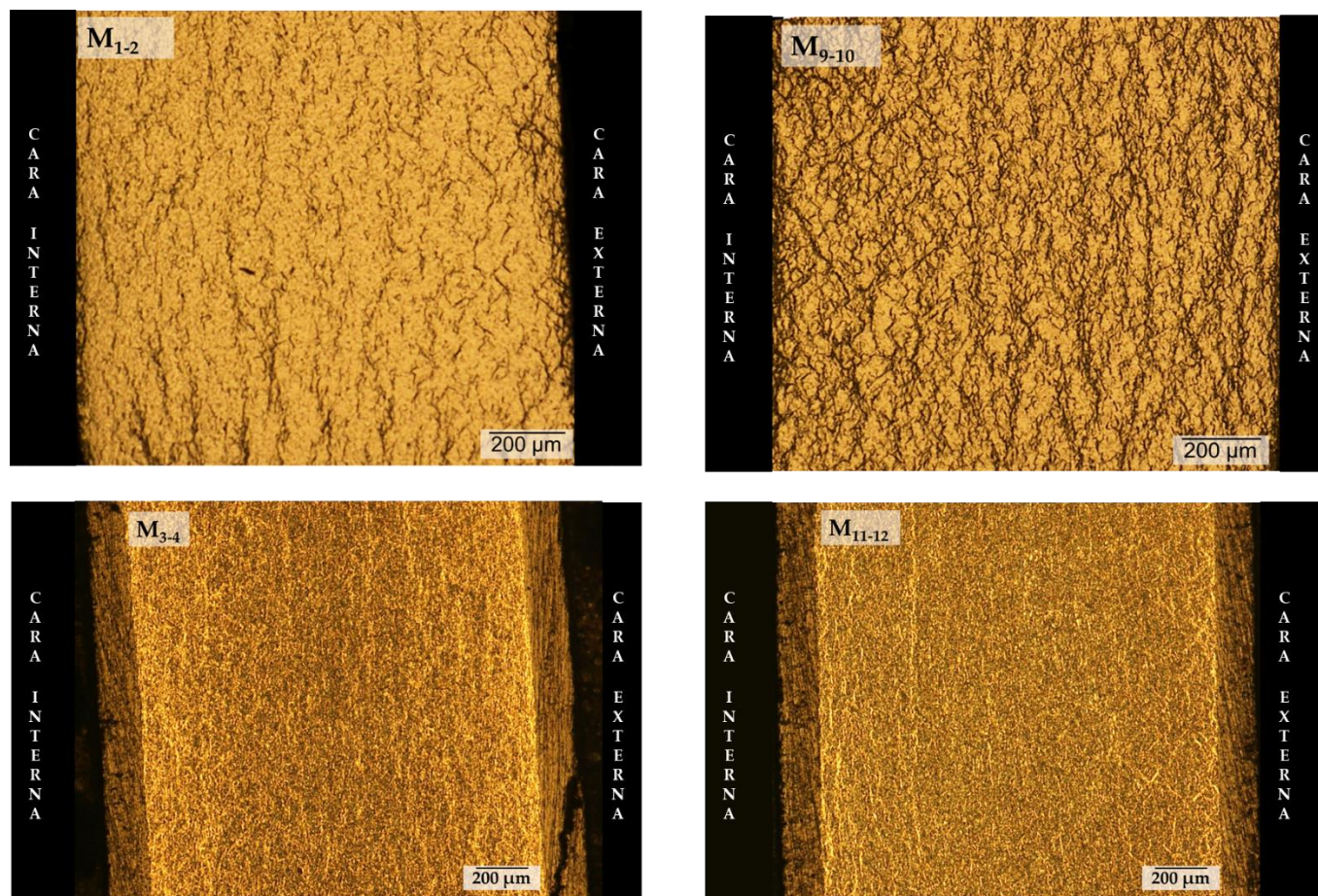


Figura 4. 37 – Distribución de hidruros sobre la cara axial completa, MO. Cara axial.

Las imágenes de las Figuras 4.35, 4.36 y 4.37 corroboran la presencia de hidruros distribuidos orientados en la dirección circunferencial del tubo, algunas de las muestras presentan aglomerados de hidruros en la interfase óxido/metal. Si bien los flujos presentados en la Tabla 4.17 indican la ausencia de *layering* en función de la gráfica de la Figura 4.34, esto no es coincidente con las imágenes obtenidas.

La distribución de hidruros observados y la orientación de estas se asemejan a los presentados en otros trabajos. [8], [37], [51], [61].

Como complemento, se observaron las otras caras de la muestra M_{1-2} (sección 3.4.1). En la Figura 4.38 se presenta la distribución de hidruros en las diferentes caras de la muestra: cara axial, radial y la circunferencial.

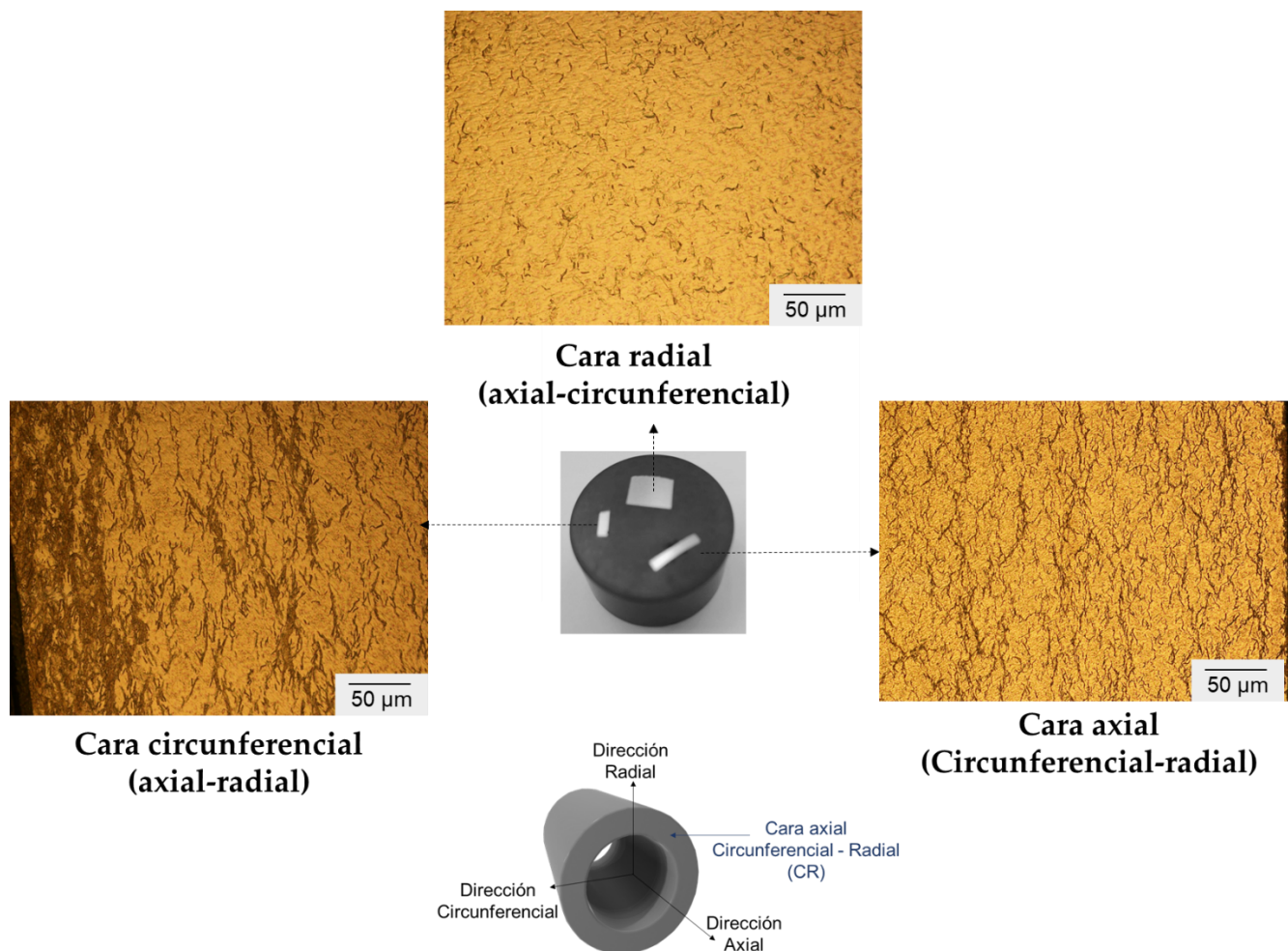


Figura 4. 38 - Distribución de hidruros sobre la las tres caras de la muestra M_{1-2} (1 ciclo, 70 h), MO. Cara axial.

De la Figura 4.38 se observa que, si bien en la cara axial se aprecia la orientación de los hidruros en la dirección circunferencial y un leve aglomerado en la interfase óxido/metal, en la cara circunferencial se observa con claridad mayor cantidad de hidruros en la interfase óxido/metal y menor cantidad en el centro del espesor del tubo. Respecto a la cara radial, se observa únicamente algunos puntos de los hidruros formados.

El análisis de los hidruros en las diferentes caras del tubo solo se realizó en las 2 muestras caracterizadas por MEB, por lo tanto, queda pendiente el análisis de los hidruros en la cara circunferencial para el resto de las muestras; y así observar los aglomerados con claridad.

En la figura 4.39 se muestran las micrografías obtenidas por el MEB. En este caso las micrografías corresponden a la cara axial del tubo de las muestras M₁₋₂ (1 ciclo, 70 h) y M₇₋₈ (2 ciclos, 140 h). De las mismas podemos observar la diferencia de la cantidad de hidruros, siendo mayor en la muestra M₇₋₈. Además, en el extremo inferior izquierdo se observa el espesor de óxido formado. En estas imágenes se observan una distribución de hidruros en la porción de la cara axial con aglomerados en la interfase óxido/metal.

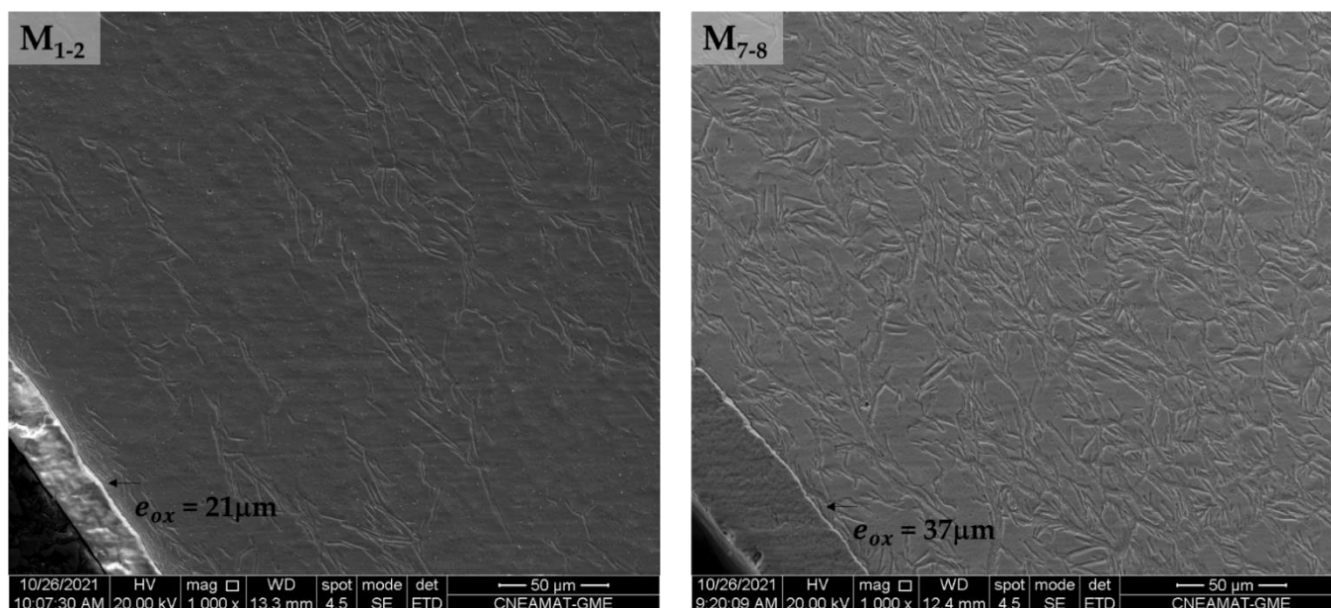


Figura 4. 39 - Distribución de hidruros sobre la cara axial, MEB. Cara axial.

Debido a que se detectó una zona con microestructura Widmanstätten en las muestras M₇₋₈ y M₉₋₁₀ (sección 4.1), se decidió revelar los hidruros en esas muestras. En la Figura 4.40 se muestran las micrografías de las muestras, donde se puede apreciar en la zona superior hidruros sin orientación preferencial (corresponden a la microestructura Widmanstätten) y en la parte inferior hidruros con orientación circunferencial como en el resto de las muestras (microestructura equiaxial). Como se había concluido antes, estas zonas corresponden a las del cordón de soldadura del tubo, el cual inicia en la mitad de la muestra M₇₋₈ y continua hasta un extremo de la muestra M₉₋₁₀.

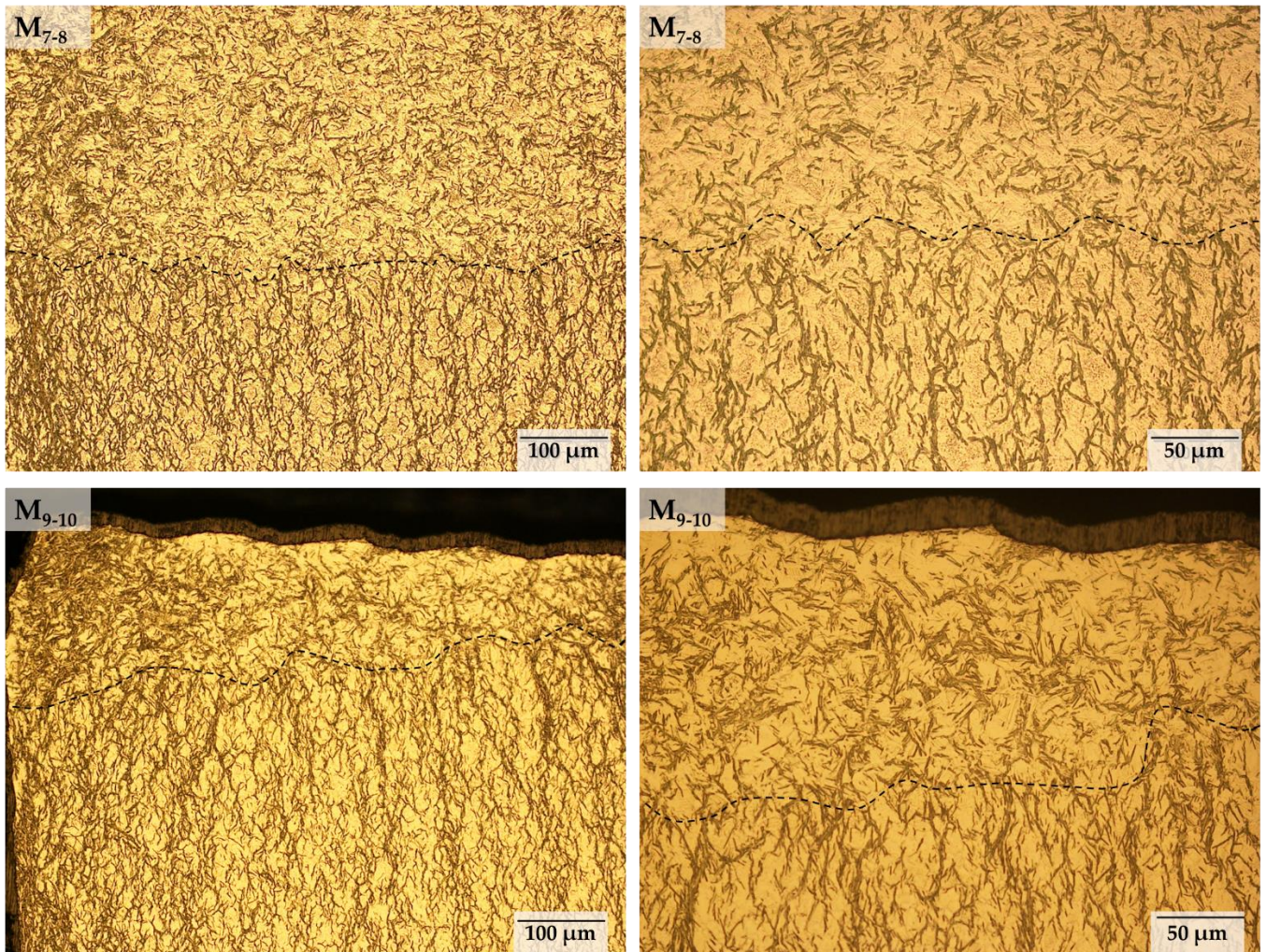


Figura 4. 40 – Diferencia de la distribución de hidruros sobre microestructura equiaxial y Widmanstätten. Cara axial.

Otro de los factores que influye en la distribución de hidruros, es el semiespesor de la matriz. Las muestras ensayadas en esta tesis son de 1.7 mm de espesor, siendo el semiespesor $l = 0.085$ cm. Si se observa la Figura 2.3, el *layering* (R) es casi despreciable para $\alpha = 0.01$; siendo coincidente con los flujos, pero no con las imágenes presentadas.

4.7. Fases de hidruros mediante DRX

Los resultados obtenidos de cada muestra se pueden ver en el Anexo I. Con el objeto de comparar las diferentes fases presentes en función de la cantidad de ciclos u horas de autoclaveado, en la Figura 4.41 se presentan las fases de hidruros presentes en función a la cantidad de ciclos de ensayo que tiene cada una de las muestras. Se observa la presencia de la fase αZr , δ -hidruro, γ -hidruro.

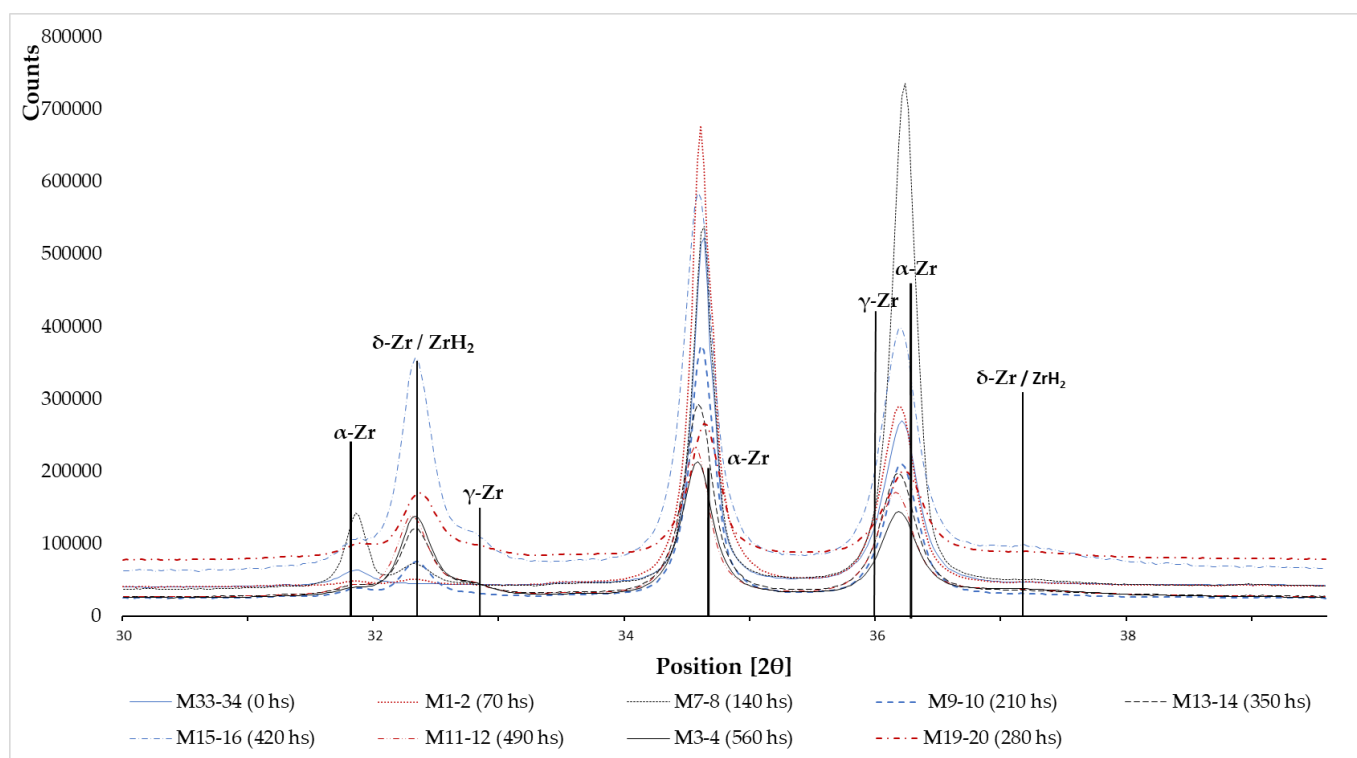


Figura 4. 41 – Fases de hidruros presentes en las muestras ensayadas en función de la cantidad de horas de autoclaveado.

Respecto a la fase αZr , de la figura se observa que la muestra “blanco” M₃₃₋₃₄ presenta un pico con mayor intensidad que la muestra M₁₋₂ que tiene 1 ciclo de autoclaveado, y a medida que las muestras poseen más tiempo de autoclaveado el pico es menos intenso.

Otra de las fases presentes es δ -hidruro, fase del hidruro estable [51]. En el gráfico se observa que este pico incrementa a medida que las muestras poseen mayor cantidad de horas de autoclaveado llegando a un pico máximo en la muestra M₁₅₋₁₆ (6 ciclos - 420 h) y a partir de esta, el pico empieza a descender, donde aparecen las muestras M₁₁₋₁₂ (7 ciclos – 490 h) y M₃₋₄ (8 ciclos – 560 h). En el resto de las muestras también se encuentra presente, pero con menos intensidad.

Esto se asocia a que la fase aparece con mayor proporción a medida que incrementa el %H, hasta llegar a un punto de saturación en el que el hidrógeno absorbido ingresa en menor proporción. Esta fase fue observada en las muestras de [8] y [51].

La otra fase presente es la γ -hidruro, fase metaestable, a diferencia de los otros esta solo se presenta en las muestras M₁₃₋₁₄ (5 ciclos – 350 h), M₁₅₋₁₆ (6 ciclos – 420 h), M₁₁₋₁₂ (7 ciclos – 490 h) y M₃₋₄ (8 ciclos – 560 h), siendo más preponderante en M₁₃₋₁₄. En [51] esta fase no se detecta, esto se puede relacionar a los tiempos de ensayo cortos o realizados en agua. En cambio, en [8] se detectó esta fase en las muestras con mayor cantidad de horas de ensayo, al igual que en esta tesis.

Capítulo 5 – Conclusiones

En este capítulo se resume los logros obtenidos de este trabajo.

5.1. Patrones de calibración

Se obtuvieron en total 15 patrones de calibración para medir espesores de óxido por Corrientes Inducidas; 8 patrones “chicos” y 7 patrones “grandes”. Los patrones chicos poseen entre 1 (70 h) y 8 (560 h) ciclos de ensayo, y los patrones grandes entre 1 (70 h) y 7 (490 h) ciclos de ensayo.

Los espesores de óxido obtenidos en los patrones chicos varían entre 18 y 205 μm , y en los patrones grandes entre 30 y 188 μm .

La concentración de hidrógeno absorbido por los patrones chicos oscila entre 287 y 3204 ppm, y por los patrones grandes entre 423 y 2659 ppm.

El incremento de masa por unidad de superficie en los patrones chicos fue entre 230 y 2867 mg/dm^2 , y para los patrones grandes entre 419.6 y 2766 mg/dm^2 .

Los espesores de óxido y los contenidos de hidrógeno obtenidos en los patrones abarcan los resultados medidos en los tubos centrales post irradiación.

5.2. Preparación de las muestras y microestructura

Las muestras fueron cortadas de un tubo central sin irradiar utilizado en Atucha I. El tubo es de Zry-4, con espesor de 1.7 mm y con costura. El tamaño de las muestras “grandes” son de 42 x 30 mm y las muestras “chicas” de 16.8 x 20 mm.

Se prepararon en total 25 muestras, 17 muestras chicas y 8 muestras grandes. De las muestras chicas: 1 muestra fue seleccionada como muestra “blanco” sin ciclo de ensayo y las otras 16 fueron divididas en 8 pares de ciclos de ensayo (ambas muestras de un mismo par acumulan la misma cantidad de autoclaveado); uno de los pares es designado como patrón de medición para CI y el otro par para la caracterización destructiva de la muestra. De las muestras grandes:

1 muestra fue seleccionada como muestra “blanco” sin ciclo de ensayo y las otras 7 fueron designadas como patrón de medición para CI.

Las muestras presentan microestructura equiaxial de grano (α Zr) entre 5 a 25 μ m con pequeños precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ y $Zr-Fe$ uniformemente distribuidos en la matriz.

La muestra cortada en el cordón de soldadura del tubo presento microestructura Widmanstätten estructura basketweave.

5.3. Ensayo de corrosión

Los ensayos de corrosión se realizaron en 0.3 M de LiOH en autoclave estática a 343 ± 3 °C y aproximadamente 150 atm.

Para los ensayos realizados a 343 °C, la V_{corr_i} es aproximadamente 5.70 mg/dm². h obteniendo así ensayos con buena repetitividad.

El incremento de masa por unidad de área obtenida en cada ciclo de ensayo Δw_i fue entre 322 y 464 mg/dm² para los ensayos a 343 °C, y entre 216 y 234 mg/dm² para los ensayos a 340 °C (Tabla 4.4).

Las muestras finales presentaron un incremento de masa por unidad de área total (Δw_{Tot}) entre 230 y 2867 mg/dm², 1 ciclo de ensayo (t_{Tot} = 70 h) y 8 ciclos de ensayo (t_{Tot} = 560h) respectivamente (Figura 4.11).

El crecimiento del incremento de masa por unidad de área presenta un comportamiento lineal con $R^2 \approx 1$, comportamiento esperado en el periodo post-transición. En promedio las muestras presentaron un incremento de masa por unidad de área de 392 ± 38 mg/dm² en cada ciclo de ensayo de 70 h, a 343°C en solución 0.3 M de LiOH. Pudiéndose observar la reproducibilidad de los ensayos.

5.4. Espesores de óxido

El crecimiento del espesor de óxido fue homogéneo sobre todas las caras de las muestras. En las muestras con mayor cantidad de ciclos de ensayo se observa pequeñas ampollas y desprendimientos en algunas zonas (Figura 4.16).

El aspecto del color de óxido formado sobre las caras de las muestras fue cambiando en función a la cantidad de ciclos de ensayo. Las muestras con 1 ciclo de ensayo presentan un óxido negro y adherente; las muestras con 2 ciclos presentan un color marrón oscuro con ampollas homogéneas en toda la cara interna y externa; las muestras con 3 ciclos presentan un color marrón más claro y ampollas de mayor tamaño y cantidad; y las muestras con más de 4 ciclos presentan, a medida que poseen más ciclos, un color marrón más claro y mayor incremento de tamaño y cantidad de ampollas.

Los espesores de óxidos (e_{ox}) fueron estimados y medidos por diferentes métodos: estimados por pickup de hidrógeno Ec. (4.11) y por incremento de masa por unidad de área (Δw) Ec. (4.13), y medidos por MO y Fischer (CI) (Figura 4.22).

Las muestras presentan $e_{ox,Tot}$ medidos con el Fischer entre 18 y 205 μm ; los estimados por Δw presentan $e_{ox,Tot}$ entre 15 y 192 μm ; los medidos por MO presentan $e_{ox,Tot}$ entre 21 y 175 μm (cabe resaltar que el mínimo espesor de este intervalo no se corresponde a la misma muestra que los otros métodos); y los estimados por $[H_f]_{ppm}$ solo fueron calculados en las 2 muestras que se midieron por el LECO. Los $e_{ox,Tot}$ medidos por el Fischer son mayores al resto de los métodos y los medidos por el MO los menores (Tabla 4.10).

El crecimiento de los espesores de óxido en cada ciclo de ensayo (e_{ox_i}), se analizó solo para los métodos no destructivos, Fischer y Δw (Ec. (4.13)). Los e_{ox_i} crecieron en cada ciclo entre 21 y 35 μm (Fischer) y 22 y 28 μm (Δw), en los ciclos ensayados a 343 °C (Figura 4.17). Mientras que los e_{ox_i} crecieron en cada ciclo entre 15 y 19 μm (Fischer) y 14 y 16 μm (Δw) en los ciclos ensayados a 340 °C (Figura 4.18). Para ambos métodos se observa un crecimiento lineal de los espesores de óxido (Figura 4.20 y Figura 4.21), comportamiento esperado en el periodo post-transición. En promedio las muestras crecieron un $27 \pm 3 \mu m$ (Fischer) y $26 \pm 3 \mu m$ (Δw) en cada ciclo de ensayo

de 70 h, a 343°C en solución 0.3 M de LiOH. Pudiéndose observar la reproducibilidad de los ensayos.

5.5. Adsorción de hidrógeno o Pickup

El pickup del hidrógeno se expresó en tres unidades: concentración de hidrógeno $[H_f]_{ppm}$, masa de hidrógeno por unidad de área Δw_H , porcentaje de hidrógeno %H.

Las $[H_f]_{ppm}$ se midieron solo en 3 muestras, una muestra blanco y 2 muestras con ciclos de ensayo, de 1 ciclo y 2 ciclos. En base a estas mediciones realizadas con el LECO, se consideró un pickup constante de 39 ± 5 %H que es el promedio de esas dos mediciones. Con este valor se estimó el pickup para el resto de las muestras a través de los tres métodos de medición del espesor de óxido: Fischer, Δw y MO.

Las muestras presentan los siguientes pickups totales: En términos de $[H_f]_{ppm}$ entre 287 y 3204 ppm (estimados en función del espesor del Fischer); 241 y 3010 ppm (estimados en función del espesor del Δw); 329 y 2720 ppm (estimados en función del espesor del MO). En términos de Δw_H entre 13 y 148 mg/dm² (estimados en función del espesor del Fischer); 11 y 139 mg/dm² (estimados en función del espesor del Δw); 15 y 129 mg/dm² (estimados en función del espesor del MO) (Tabla 4.14). Debido a que los e_{ox} medidos por el Fischer son mayores al de los otros métodos, el pickup obtenido por este es superior al resto (Figura 4.24 y 4.25).

Los pickups en cada ciclo de ensayo a 343 °C, presentaron los siguientes rangos de valores: En términos de $[H_{f,i}]_{ppm}$ fueron entre 298 y 543 ppm (estimados en función del espesor del Fischer), 312 y 485 ppm (estimados en función del espesor del Δw). En términos de Δw_H fueron entre 14 y 25 mg/dm² (estimados en función del espesor del Fischer), y entre 16 y 23 mg/dm² (estimados en función del espesor del Δw) (Figura 4.29 y 4.30).

A diferencia del incremento de masa por unidad de área y los espesores de óxido, el pickup de hidrógeno no presenta crecimiento lineal en función de los ciclos de ensayo (Figura 4.26).

La masa de hidrógeno por unidad de área (Δw_H) presenta una relación lineal con la masa de oxígeno por unidad de área (Δw_O), cuya ecuación es: $\Delta w_H = 0.05 \Delta w_O$. Esta linealidad tan exacta se debe principalmente por considerar un pickup de 39 %H constante.

5.6. Flujo de hidrógeno – Hidruros y sus fases

Las muestras presentaron flujos de ingreso de hidrógeno entre 4.9×10^{-4} y $1.1 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$ (Tabla 4.17). Según la Figura 4.33 la distribución de los hidruros debería ser homogénea, lo cual no se observa en las Figuras 4.34 y 4.35. Las muestras poseen levemente *layering* en la interfase óxido/metal y esto se asocia a la cantidad de ciclos que poseen las muestras, aun teniendo pickup superior a la TSS.

La cantidad de hidruros presentes en las muestras incrementa con el pickup del hidrógeno, como consecuencia de la cantidad de ciclos de ensayo (Figura 4.34 y 4.35). La orientación de los hidruros se presenta en la dirección circunferencial del tubo.

Las muestras presentaron las siguientes fases: αZr , δ -hidruro, γ -hidruro. La fase αZr se observó con mayor intensidad en la muestra blanco (sin corrosión) y en las muestras con 1 y 2 ciclos de ensayo. La fase δ -hidruro se observó en las muestras entre 3 y 8 ciclos de ensayo. La fase γ -hidruro se observó en las muestras entre 6 y 8 ciclos de ensayo.

Agradecimientos

- A mi director Javier Fava por su dedicación, compromiso y guía para el desarrollo de este trabajo.
- A León Mosquera de la Div. Química de Reactores, por los ensayos de corrosión en la autoclave y por sus valiosos aportes.
- A Eduardo Collados por su colaboración en la preparación de las muestras y patrones.
- A Gabriel Ruggirello por la donación del tubo refrigerante de Atucha I.
- A Julio Migliore del grupo CCEyCMAD por la preparación inicial de las muestras: corte del tubo de Zry-4, maquinado y agujereado.
- A Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo de la Sección de Metalografía por su ayuda con las inclusiones, desbastes y ataques químicos.
- A Patricia Bozzano del Grupo de Microscopía Electrónica por las mediciones.
- A Daniel Vega y colaboradores del Departamento Física de la Materia Condensada, por los análisis de DRX.
- A Carlos Arabat, Manuel Iribarren y Rodolfo Pérez del Grupo Difusión por las mediciones de hidrógeno mediante LIBS.
- A José Luis Ramella y colaboradores del Laboratorio de Compuestos de Uranio por las determinaciones de hidrógeno y oxígeno con el equipo LECO.
- A Ignacio Mieza del Grupo Daño por Hidrógeno por sus valiosos aportes.
- A María Fernanda Ruiz Gale y Rodrigo Romero del Laboratorio de Óptica del IAMEND por acompañarme durante el desarrollo de la tesis.
- A todo el equipo de la Div. IAMEND por el buen clima laboral de trabajo.
- A toda mi familia por su apoyo en esta etapa profesional de mi carrera.
- A Marcelo Pelayo por su apoyo y guía en el sector científico. Como así a mis compañeros de trabajo del ICTM de la Facultad de Ingeniería, UNLZ.
- Al Instituto Sábato, UNSAM y CNEA por darme la oportunidad de realizar la maestría.

Bibliografía

- [1] IAEA-TECDOC-996. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. International Atomic Energy Agency. Vienna, 1998.
- [2] Cox B. Oxidation and corrosion of Zirconium Alloys. Canada, 1973.
- [3] Asta E. P. y colaboradores. Informe interno técnico de CNEA: Evaluación de las propiedades mecánicas correspondientes al material de los canales de Atucha I. SUAT 005/90, 1990.
- [4] Iorio F. y colaboradores. Informe interno técnico de CNEA: Determinación del estado de degradación de las columnas térmicas de los canales de refrigeración de Atucha I y su evolución en el tiempo. En particular el estado de degradación de la columna térmica del canal de refrigeración K-21. IN-EN/GV-10, 2010.
- [5] Marchena M. y colaboradores. Informe interno técnico de CNEA: Informe integrador de los ensayos post irradiación del canal G-12. IN-CPCN/GE-185, 2015.
- [6] Perotti A., Lanzani S., Coronel P., and Ruch M. Preparation of calibration standards for eddy current assessment of non-conductive coating thickness. *Insight*; 43 (5): 323- 329, 2001.
- [7] Perotti A., Lanzani S., Marengo J., and Ruch M. Non-destructive assessment of the thickness of oxide layers on Zircaloy-4: influence of hydrogen content. *Insight*; 42 (9):597-602, 2000.
- [8] Fava J. Estudio de Zry-4 corroído en autoclave para su caracterización no destructiva mediante ensayos de corrientes inducidas utilizando sondas planas. Tesis Doctoral, Instituto Sabato, UNSAM CNEA, 2013.
- [9] Cosarinsky G. Ensayos no destructivos de vainas de combustible nuclear. Tesis de licenciatura en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Buenos Aires, 2011.
- [10] Zergoug M., Lebailia S., Kamel G. Characterization of the corrosion by eddy current. Laboratoire d'Électronique et d'Électrotechnique, Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle. Université USTHB, 2004
- [11] Mitra S., Urali P. S., Uzal E., Rose H., and Moulder J. C. Eddy - Current measurements of corrosion-related thinning in aluminium lap splices. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation: Volumes 12A and 12B, 2003-2010* Edited by D.O. Thompson and D.E. Chimenti, Plenum Press. New York, 1993.
- [12] Silva Ivan C., Santos Ygor T. B., Batista Lurimar S., Farias Claudia T. Corrosion inspection using pulsed eddy current. En 11th European Conference on Non-Destructive Testing (ECNDT). Prague, Czech Republic, 2014.
- [13] Michael Wright. Eddy Current Testing Technology. Eclipse Scientific Products Inc. ISBN:978-0-9917095-6-4. 2nd edition. Ontario, Canada, 2015.
- [14] ASM, Metal Handbok. Ohio, 1990.
- [15] Ministerio de energía y minería. Centrales Nucleares de Potencia y Reactores de Investigación. Argentina, 2021.
- [16] Alejandro B. Centrales Nucleares, la seguridad relacionada al diseño de las mismas. Argentina, 2014.
- [17] Presidencia de la Nación. Comisión Nacional de Energía Atómica. Central Nuclear en Atucha. Buenos Aires, 1977.

- [18] Vizcaíno P., Flores A. V., Vicente Alvarez M. A., Banchik A. D., Tolley A., Condó A., Santisteban J. R. Formación de hidruros en Zircaloy-4 irradiado con neutrones. Argentina, 2012.
- [19] Vizcaíno P., Bianchi D. R., Banchik A. D. Hidruración del Zircaloy-4 y Evaluación de la Pérdida de Ductilidad. XXIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, AATN. Argentina, 1997.
- [20] Bai J. B., Prioul C., y Francois D. Journal of Advanced Science, Vol. 3, No 4. 1991.
- [21] Lin S. C., Hamasaki M. and Cuang Y. D. Nuc. Sci. Eng. 71, pp 251. 1979.
- [22] Huang J. H., Huang S. P., Journal of Nuclear Materials 208, 166-179. 1994.
- [23] Vizcaíno P. Fabricación de tubos de zircaloy-4 para barras combustibles destinadas al reactor Carem 25. informe técnico DD-ATN40MF-003. Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio (DTC). Gerencia de Ciclo del Combustible. 2da etapa del desarrollo: liberado: 18/12/12.
- [24] Autoridad Regulatoria Nuclear. Informe Anual. INIS-AR-134. Buenos Aires, 1998.
- [25] Fischer. Measuring Methods and Processing Measuring Signals. Catalogue Fischer.
- [26] Hugo L. C., Una mirada al circonio en la industria nuclear, ENULA. 2021.
- [27] Lustman B., Kerze F. The metallurgy of Zr, McGraw Hill. N.Y, 1955.
- [28] Cheadle B.A, The physical metallurgy of zirconium alloys, Atomic Energy of Canada Limited, CRNL-1208. 1975.
- [29] ASTM, B - 353 – 95. Standard Specification for Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service (Except Nuclear Fuel Cladding), Vol.02.04, p.225-241. 1999.
- [30] Lanning DD, Johnson Jr AB, Trimble DJ, and Boyd SM. Corrosion and hydriding of N Reactor pressure tubes, L. P. F. Van Swam and Eucken C. M., Zirconium in the Nuclear Industry: 8th Int. Symp., ASTM-STP-1023, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1989), San Diego, California, USA. p.3-20. 1988.
- [31] Urbanic VF, Cox B and Field GJ. Long-Term corrosion and deuterium uptake in CANDU-PHW pressure tubes, R. B. Adamson and L. P. F. Van Swam, Zirconium in the Nuclear Industry: 7th Int. Symp., ASTM-STP-939, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1987), Strasburg, France. p.189-205, 1985.
- [32] Lanzani L., Mizrahi R. and Almagro J. Accelerated oxidation and hydriding tests of Zircaloy-4 components of CNA-I reactor, in LiOH solutions, en: Jornadas SAM 98 - IBEROMET V. CA: SAM. Rosario de Santa Fe, 1998.
- [33] Cox B., Advances in Corrosion Science and Technology, Chapter 3: Oxidation of Zirconium and Its Alloys, Fontana M. G. and Roger W. S, Plenum, Vol.5, p.173-391, 1976.
- [34] ASTM, G 2M – 88. Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium and Their Alloys in Water at 633 °K or Steam at 673 °K [Metric], Vol.03.02, p.29-35, 1999.
- [35] Cox B and Wu C, Dissolution of zirconium oxide films in 300 °C LiOH., Journal of Nuclear Materials; 199: 272-284. 1993.
- [36] Arthur T. M., Adrien C., Robert J. Comstock. Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding. Annu. Rev. Mater. Res. 2015. 45:18.1–18.33. 2015.
- [37] Kass S. Corrosion and hydrogen pickup of Zircaloy in concentrated lithium hydroxide solutions, CORROSION-NACE; 25 (1): 30-46. 1969.
- [38] Domizzi G., Lanzani L., Coronel P. and Bruzzoni P. Supercharging of Zircaloy-4, Journal of nuclear Materials; 246 (2-3): 247-251. 1997.

- [39] McDonald SG., Sabol GP. and Sheppard KD. Effect of lithium hydroxide on the corrosion behaviour of Zircaloy-4., D. G. Franklin and R. B. Adamson, Zirconium in the Nuclear Industry: 6th Int. Symp., ASTM-STP-824, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1984), Vancouver, British Columbia, p.519-530. Canada,1982.
- [40] Cox B. and Wu C. Transient effects of lithium hydroxide and boric acid on Zircaloy corrosion, *Journal of Nuclear Materials*; 224: 169-178. 1995.
- [41] Ramasubramanian N. and Balakrishnan P.V. Aqueous chemistry of lithium hydroxide and boric acid and corrosion of Zircaloy-4 and Zr-2.5%Nb alloy, A. M. Garde and E. R. Bradley, Zirconium in the Nuclear Industry: 10th Int. Symp., ASTM-STP-1245, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1994), Baltimore, Maryland, USA. p.378-399.1993.
- [42] Fava J. and Ruch M. Calculation and simulation of impedance diagrams of planar rectangular spiral coils for eddy current testing, *NDT & E International*; 39 (5): 414-424. 2006.
- [43] Cox B. A mechanism for the hydrogen uptake process in zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*; 234: 283-294. 1999.
- [44] Cox B. and Wong Y.M. A hydrogen uptake micro-mechanism for Zr alloys, *Journal of Nuclear Materials*; 270: 134-146. 1999.
- [45] Cox B. Hydrogen uptake during oxidation of zirconium alloys, *Journal of Alloys and Compounds*; 256: 244-246. 1997.
- [46] Beck R. Zirconium-Hydrogen Phase System, *Transactions of the ASM*, 55:542-555. 1962.
- [47] Zuzek E., Abriata JP., San-Martin A. and Manchester FD. The H-Zr (Hydrogen- Zirconium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*; 11 (4): 385-395. 1990.
- [48] Zuzek E., Abriata JP., San-Martin A. and Manchester FD. H-Zr (Hydrogen- Zirconium), *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys*, ASM International, Material Park, p.309-322. Ohio,2000.
- [49] Root JH. and Fong RWL. Neutron diffraction study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5Nb pressure tube material, *Journal of Nuclear Materials*; 232 (1): 75-85. 1996.
- [50] Daum RS., Chu YS. and Motta AT. Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction, *Journal of Nuclear Materials*; 392 (3): 453-463. 2009.
- [51] Lanzani L. and Ruch M. Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy, *Journal of Nuclear Materials*; 324 (2-3): 165-176. 2004.
- [52] Northwood DO. Gamma and delta hydrides in zirconium alloys, *Journal of The Less-Common Metals*; 48 (1): 173-175, 1976.
- [53] Kiran Kumar NAP., Szpunar JA. and He Z. Preferential precipitation of hydrides in textured zircaloy-4 sheets, *Journal of Nuclear Materials*; 403 (1-3): 101-107, 2010.
- [54] Lanzani L., Müller S. Corrosion of zirconium alloys in concentrated lithium hydroxide solutions. *Journal of Nuclear Materials*, Doi: 10-2016.2012.07.030. 2012.
- [55] Slatery G.F., *J. Inst. Met.* Vol. 95, pp 43. 1967.
- [56] Kearns J. J., *Journal of Nuclear Materials*, vol. 43, pp 330. 197.
- [57] Kearns JJ. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Materials*; 22 (3): 292-303. 1967.
- [58] Cann CD. and Atrens A. A metallographic study of the terminal solubility of hydrogen in zirconium at low hydrogen concentrations, *Journal of Nuclear Materials*; 88 (1): 42-50. 1980.

- [59] Graciela Bertolino. Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrógeno. Tesis de doctorado. Instituto Balseiro Comisión de Energía Atómica Universidad Nacional de Cuyo. Noviembre, 2001
- [60] Ell C. E. Hydride precipitates in zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, pp 306-315. 1970.
- [61] Murgatroyd BA. and Winton J. Hydriding Zircaloy-2 in lithium hydroxide solutions, *Journal of Nuclear Materials*; 23 (3): 249-256. 1967.
- [62] Marino GP., Hydrogen supercharging in Zircaloy, *Materials Science and Engineering*; 7 (6): 335-341. 1971.
- [63] Cox B. and Ling VC. Effect of thermal cycling on the movement of the (α Zr + δ ZrH_{1.6}) phase boundary in Zr-2.5%Nb. Canadian Report AECL-6538, Atomic Energy of Canada Ltd, Chalk River, p.73-78. 1979.
- [64] Ell C. E. Stress orientation of hydride in zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, pp 306-315. 1970.
- [65] Perovic V., Purdy G.R. and Brown L.M. The role of shear transformation strain in formation of linear arrays of precipitates, *Scripta Metallurgica*, vol. 15, pp 217-221. 1981.
- [66] Sun-Jae Kim, Kyeong Ho Kim, Jong Hyuk Baek, Byung Kwon Choi, Yong Hwan Jeong, and Youn Ho Jung. The effect of hydride on the corrosion of Zircaloy-4 in aqueous LiOH solution. *Journal of Nuclear Materials* 256 114–123. 1998.
- [67] Vazquez C. A. Influencia de los hidruros en el comportamiento mecánico bajo irradiación de circonio y Zircaloy -4. Tesis para optar el título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto tecnológico Jorge Sabato, UMSAM, CNEA. Bs. As., 2006.
- [68] Armin Hernan. Autoclave Corrosion of Zircaloy-4 Cladding Samples in LiOH Solutions. Nuclear Energy and Safety Research Department Laboratory of Nuclear Materials. Paul Scherrer Institut ISSN 1019-0643. 2010.
- [69] Luiz A. Tavares P., Luis Gallego M., Cristiano S. M., Luis A. Mendes Dos Reis y Jesualdo L. Rossi. On the melting of zirconium alloys from scraps using electron beam and induction furnaces – recycling process viability. *Journal of materials is research and technology*. Volume 9, Issue 3. Pages 4867-4875, ISSN 2238-7854. 2020
- [70] Yong Hwan JEONG, Karp Soon RHEEM, Chong Sool CHOI & Young Suk KIM. Effect of Beta Heat Treatment on Microstructure and Nodular Corrosion of Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 30:2, 154-163, DOI: 10.1080/18811248.1993.9734463. Korea,1993.

Anexo I – Resultados de DRX

Los resultados de los ensayos de DRX se presentan a continuación.

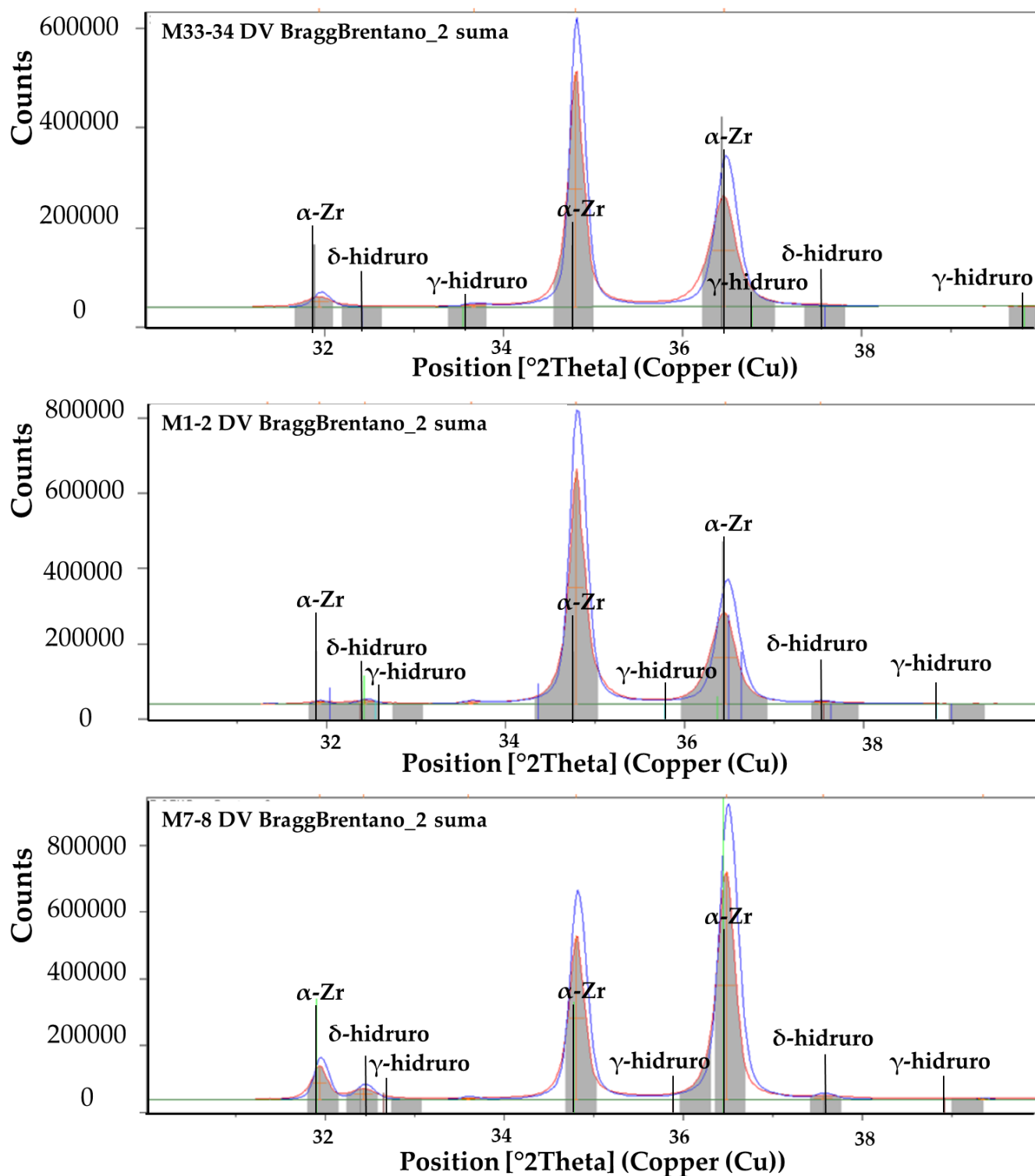


Figura Anexo 1 - Resultados de DRX. M₃₃₋₃₄ (0 ciclo, 0 h), M₁₋₂ (1 ciclo, 70 h) y M₇₋₈ (2 ciclos, 140 h).

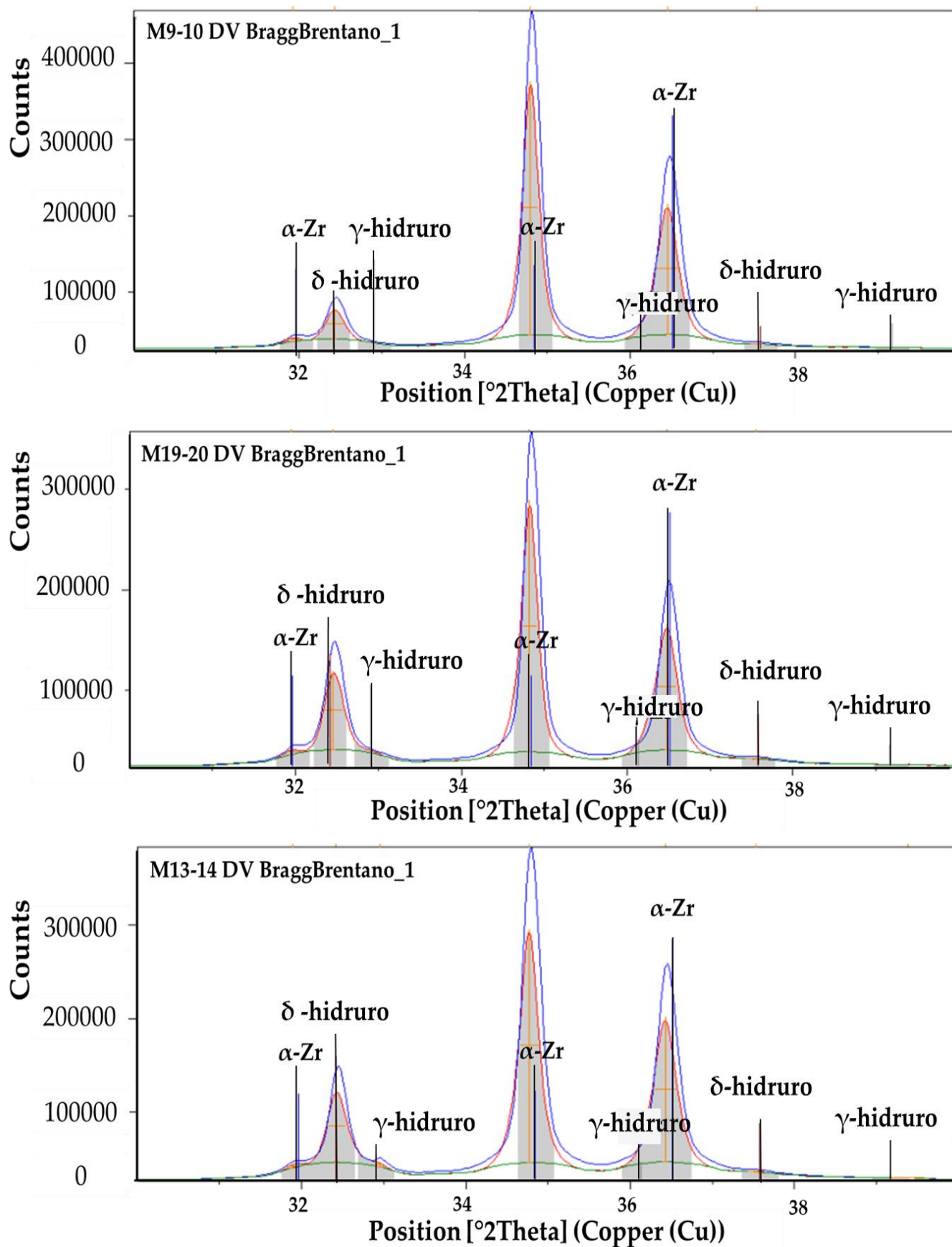


Figura Anexo 2 - Resultados de DRX. M₉₋₁₀ (3 ciclos, 210 h), M₁₉₋₂₀ (4 ciclos, 280 h) y M₁₃₋₁₄ (5 ciclos, 350 h).

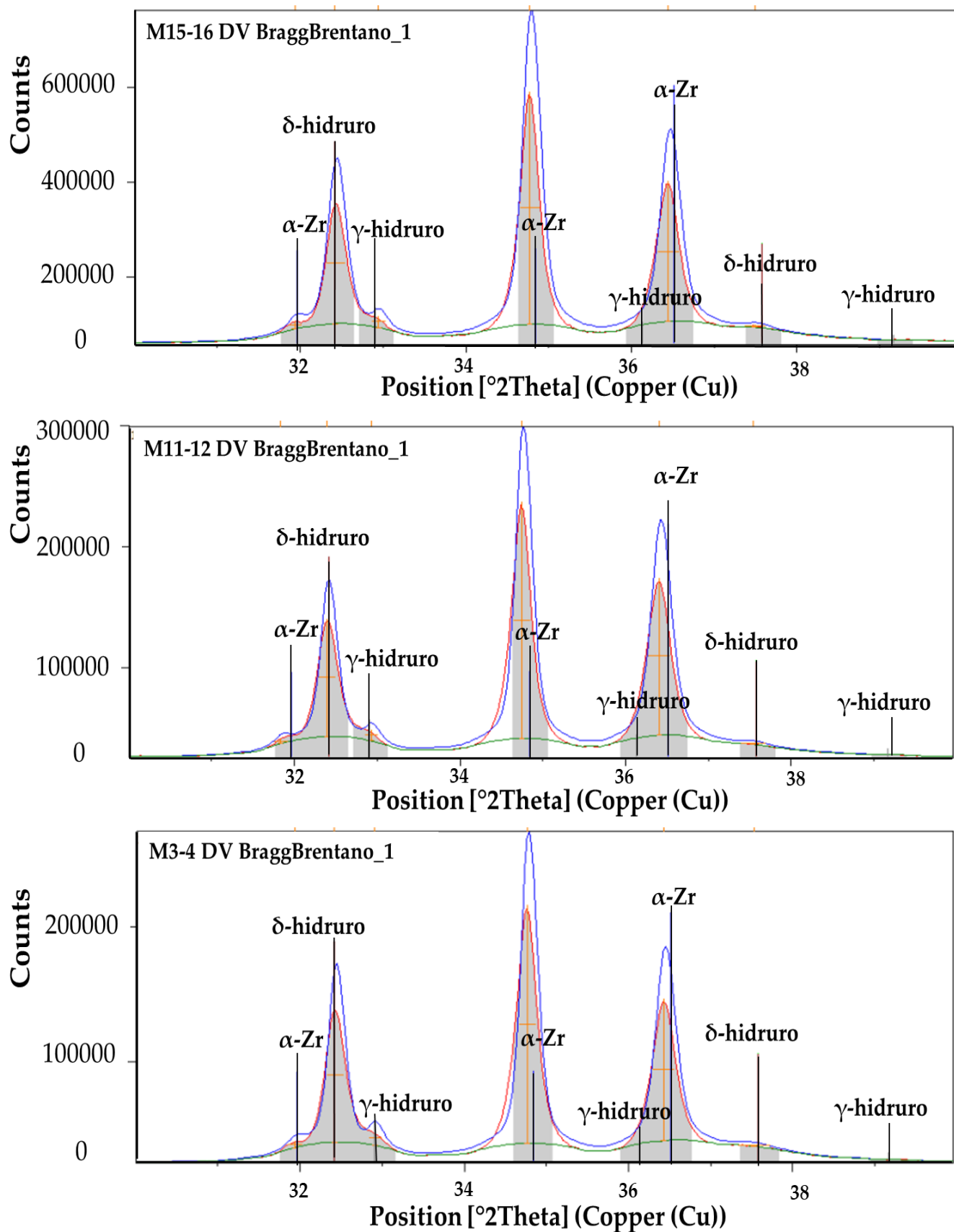


Figura Anexo 3 - Resultados de DRX. M₁₅₋₁₆ (6 ciclos, 420 h), M₁₁₋₁₂ (7 ciclos, 490 h) y M₃₋₄ (8 ciclos, 560 h).

Listado de publicaciones

En congresos

- *“Caracterización de patrones de espesores de óxidos en canales de refrigeración de Zry-4 de la Central Nuclear de Atucha 1”*, Liz Cruz Villegas, Javier Fava, León Mosquera. SAM 2022 (20° Congresos Internacional de Materiales), Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. Mayo, 2022.

- *“Estudio de la degradación de tubos refrigerantes de Zry-4 de Atucha I en solución 0.3M LiOH a 343°C”*, Liz Cruz Villegas, Javier Fava, León Mosquera. AFA 2022 (107° Reunión de la Asociación Física Argentina), Bariloche, Río Negro, Argentina. Septiembre, 2022.

Listado de proyectos científico-tecnológicos en los que participó este trabajo de tesis

Plan estratégico 2015 – 2025 Comisión Nacional de Energía Atómica

Dentro del plan Estratégico, el trabajo realizado para esta tesis y las Divisiones IAMEND, Dto. ENDE y Div. Química de Reactores, Dto. Química, se enmarcan en los:

OBJETIVOS ESTRATÉGICOS INSTITUCIONALES *Reactores de Potencia, Asistencia y Transferencia Tecnológica, Central Nuclear Argentina CAREM:*

En *Reactores de Potencia*, dentro del Objetivo Estratégico 2, “Ser la Organización de Soporte Tecnológico (TSO) de las centrales nucleares, proveyendo asistencia tecnológica en diseño, licenciamiento, construcción, operación y desmantelamiento”, enmarca en el:

- Objetivo específico 2.1: Mantener e incrementar la capacidad en investigación y desarrollo tecnológico y en áreas de ingeniería especializadas.

- Objetivo Específico 2.3: Actualizar en forma permanente la información tecnológica de las centrales nucleares en todas sus etapas y optimizar su uso.

En *Asistencia y Transferencia Tecnológica* dentro del Objetivo General 2, “Contribuir mediante asistencias y desarrollos tecnológicos al fortalecimiento del sector nuclear y de otros sectores de la sociedad”, enmarca en el:

- Objetivo Particular 2.1: Proveer desarrollos y asistencia tecnológica al sector nuclear argentino.

En *Central Nuclear Argentina CAREM* enmarca dentro del Objetivo Estratégico 3 “Contribuir al desarrollo tecnológico de la industria nacional para la actividad nuclear, mediante asistencia tecnológica y desarrollo de proveedores”.

OBJETIVOS DEL PLAN ESTRATÉGICO VINCULADOS A LA ACTIVIDAD DE LA DIVISIÓN IAMEND:

Objetivo estratégico 1: Generar conocimiento científico y tecnológico, en el área de materiales y ensayos no destructivos y estructurales, para atender los requerimientos de CNEA y posibilitar su transferencia a otros sectores tecnológicos.

Objetivo específico 1: Generar conocimientos y desarrollar metodologías para la caracterización y evaluación de materiales, componentes y sistemas mediante técnicas de ensayos no destructivos.

Objetivo específico 1.2: Aplicar los conocimientos generados y adquiridos en ensayos no destructivos para atender la caracterización de materiales, componentes y sistemas tanto en el área nuclear y como no nuclear.

Objetivo específico 3: Transmitir los conocimientos en ensayos no destructivos y caracterización de materiales generados y adquiridos.

OBJETIVOS DEL PLAN ESTRATÉGICO VINCULADOS A LA ACTIVIDAD DE LA DIVISIÓN QUÍMICA DE REACTORES:

Objetivo estratégico 1: Generar conocimientos, desarrollos tecnológicos y consolidar las capacidades científico-técnicas para atender los requerimientos de CNEA y del resto del sector nuclear en el área de la química.

Objetivo específico 1.2: Desarrollar y diseñar tecnología, controles, procesos y diseño conceptual de equipos y sistemas asociados a la química del agua para centrales nucleares, reactores experimentales e instalaciones relacionadas.

Objetivo específico 1.3: Estudiar el comportamiento de los óxidos, generados sobre materiales estructurales de centrales e instalaciones nucleares, frente a los fluidos refrigerantes y de proceso.