



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**EVALUACIÓN
NO DESTRUCTIVA
DE CAPAS DE ÓXIDO
SOBRE Zircaloy-4**

Ariel E. Perotti

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

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

Evaluación no destructiva de capas de óxido sobre Zircaloy-4

por Ing. Ariel Perotti

Director

Dra. Marta Ruch

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

República Argentina

1999

A Omar y a Marta.

A Marcela.

A María Cristina

AGRADECIMIENTOS:

Deseo manifestar mi agradecimiento a:

- Quienes fueron mis colaboradores; el Sr. José Marengo y la Lic. Cristina Spinosa (UA ENDE).
- A la Dra. Marta Ruch (UA ENDE) por brindarme su apoyo y dedicación como Directora de este trabajo.
- A la Dra. Liliana Lanzani y al Sr Pascual Coronel (UA Materiales) por su colaboración en la preparación de patrones mediante corrosión en autoclave.
- A todo el personal UA ENDE, especialmente al Arquitecto Edgardo Elbis, y a los Técnicos José Caggiano y Andrés Acosta, quienes realizaron mecanizados de precisión.
- A todo el personal de UA Materiales, especialmente a los Sres. Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Oscar Carpineta.
- Al Dr. Gustavo Vigna y a la Mag. Gladys Domizzi. (Lab. daño por hidrógeno UA Materiales).
- Al Dr Roberto Bordoni (UA Química de Reactores) por suministrarme material preparado en su Departamento conteniendo diferentes espesores de óxido.
- Al Magister Ariel Danon (UA Materiales) por su colaboración en los trabajos de microanálisis,
- Al Ing. Hugo Corso (Grupo Metalurgia CAB) quién realizó las mediciones de concentración de hidrógeno en los patrones preparados en este trabajo.
- Al Organismo Internacional de Energía Atómica, por la financiación parcial de este trabajo a través del Contrato de Investigación 6248 RB.
- A la Universidad Nacional de Rosario, que por intermedio del FOMEC me otorgó una beca para que pudiera realizar mi carrera de postgrado.

INDICE:

OBJETIVO:	3
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN:	5
ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS POR CORRIENTES INDUCIDAS	6
MEDICIÓN DE ESPESORES POR CORRIENTES INDUCIDAS O DE FOUCAULT	7
INTRODUCCIÓN TEÓRICA	7
CAPÍTULO 1: CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS DE ÓXIDOS MEDIANTE MICROSONDA	9
MUESTRAS:	9
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS:	10
Desbaste:	10
Pulido:	10
Limpieza:	10
Deposición de carbono:	10
RESULTADOS:	11
CONCLUSIÓN	12
CORRECCIÓN DE DATOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA OBTENIDOS POR MICROANÁLISIS	12
RESULTADOS:	13
CONCLUSIÓN FINAL	13
CAPÍTULO 2: PATRONES PARA CALIBRACIÓN DE LAS SONDAS	17
PATRONES DE ESPESORES DE ÓXIDO	17
MATERIAL UTILIZADO	17
PROCESO DE CORROSIÓN DE LAS MUESTRAS DE ZIRCALOY-4 AUTOCLAVEADAS EN LiOH	17
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	18
Procedimiento de corrosión	18
CÁLCULO DEL ESPESOR DE ÓXIDO A PARTIR DE LA GANANCIA EN MASA DE LAS MUESTRAS DURANTE EL TRATAMIENTO	19
CÁLCULO DEL ESPESOR NO CORREGIDO "e"	19
CÁLCULO DEL ESPESOR CORREGIDO POR HIDRÓGENO INCORPORADO "e _c "	21
MEDICIÓN DE LOS ESPESORES DE ÓXIDOS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA	21
Equipo utilizado:	22
Calibración del equipo:	22
Preparación de las muestras metalográficas	22
OBSERVACIÓN METALOGRÁFICA	22
MEDICIÓN DE ESPESORES DE ÓXIDO	23
CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	23
CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE HIDRÓGENO INCORPORADO EN LA MUESTRA	25
CONCLUSIÓN:	26
CAPÍTULO 3: MEDICIÓN DE LOS ESPESORES DE ÓXIDO DE LOS PATRONES MEDIANTE CORRIENTES INDUCIDAS	32
EQUIPO UTILIZADO:	32
SELECCIÓN DE LA FRECUENCIA DE TRABAJO	33

CALIBRACIÓN DEL EQUIPO	33
MEDICIÓN DE ESPESORES DE ÓXIDO	35
OBSERVACIONES:.....	37
CONCLUSIONES:.....	37
ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO EN ZIRCALOY-4 SOBRE LA MEDICIÓN DE ESPESORES DE ÓXIDOS MEDIANTE CORRIENTES INDUCIDAS	38
CONCLUSIÓN	38
CAPÍTULO4: DISPOSITIVOS PARA MEDIR VARIACIONES DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA EN MATERIALES NO MAGNÉTICOS.	39
PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO	40
CONSTRUCCIÓN DE BOBINAS.....	42
MEDICIÓN DEL COEFICIENTE DE AUTOINDUCCIÓN L DE LAS BOBINAS.....	42
SENSIBILIDAD AL ACOPLAMIENTO DE LAS BOBINAS TIPO III CON MATERIALES DE DIFERENTES VALORES DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	45
CONSTRUCCIÓN DE LA Sonda PUENTE.....	46
EVALUACIÓN DE DIFERENCIAS EN LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL ZIRCALOY-4 CAUSADA POR LA INCORPORACIÓN DE HIDRÓGENO DURANTE EL PROCESO DE CORROSIÓN EN AUTOCLAVE	46
OBSERVACIÓN:	49
CONCLUSIONES:	52
CONCLUSIONES GENERALES.....	53
APENDICE I: DATOS OBTENIDOS POR MICROANÁLISIS.....	54
APÉNDICE II: CONCENTRACIONES CORREGIDAS POR PELÍCULA DE ÓXIDO	59
APENDICE III: DATOS CORRESPONDIENTES A CORROSIÓN EN AUTOCLAVE.....	64
DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS	64
Errores:	64
CÁLCULO DE LOS INCREMENTOS DE PESO PRODUCIDOS POR LA FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO.....	65
Errores:	66
CÁLCULO DEL ESPESOR DE ÓXIDO A PARTIR DE LOS INCREMENTOS DE PESO	66
Errores:	66
CÁLCULOS DE LOS ESPESORES DE ÓXIDO CORREGIDOS POR INCORPORACIÓN DE HIDRÓGENO ...	67
Errores:	67
CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	68
MEDICIONES DE ESPESORES DE ÓXIDOS SOBRE ZIRCALOY-4.....	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

OBJETIVO:

Como primera hipótesis en este trabajo, se consideró que los incrementos en las diferencias entre los valores de espesores de óxido medidos por corrientes inducidas y los medidos por MEB en los estudios realizados por M. Ruch, C. Spinosa y J. A. Marengo ^[1,2] se deben a variaciones en la composición química del material base.

Dicha variación afectaría la conductividad eléctrica del material y por lo tanto también a las corrientes inducidas.

Entonces se dispuso estudiar las variaciones de la composición química del material próximo a la capa de óxido.

RESUMEN

Se estudió la influencia de la variación en composición química del metal base sobre la resistividad eléctrica del mismo y su influencia en la determinación de espesores de óxidos sobre Zircaloy-4 mediante la técnica de corrientes inducidas.

Con el fin de realizar calibraciones de sensores de corrientes inducidas, se construyeron patrones planos con diferentes espesores de óxido de entre 5 y 35 μm . Estos espesores fueron medidos mediante microscopio óptico. Estos mismos patrones sirvieron para evaluar la variación de resistividad eléctrica del Zircaloy-4 producida por la incorporación de hidrógeno durante el tratamiento de oxidación.

Se realizó el diseño y la construcción de distintos sensores con el fin de detectar las variaciones de resistividad eléctrica producidas por el hidrógeno que ingresa al material durante el proceso de oxidación.

Fue posible medir espesores de óxido sobre Zircaloy-4 en un rango de 5 a 40 μm por corrientes inducidas a frecuencias de 4,5 MHz.

Las mediciones por corrientes inducidas realizadas en esas condiciones representan una cota superior del espesor de la capa de óxido y son independientes del contenido de hidrógeno en el material base.

Por el mismo método pero a frecuencias del orden de 100 kHz, ha sido posible clasificar por su contenido de hidrógeno a las muestras de Zry-4 tratadas en autoclave. La concentración de hidrógeno en estas muestras está en el rango de 174-1516 ppm en peso o 1,6-12,1 % atómico.

ABSTRACT

It is well known that variations in the chemical composition of an alloy do affect its electrical resistivity. The present work describes a study of the influence of these variations on the eddy current measurements of oxide layer thickness on Zircaloy-4.

In order to calibrate the eddy current probes, a series of planar samples were prepared. On them, oxide layers 5 to 35 μm thick were grown, and thoroughly measured by optical microscopy.

These samples were also used to evaluate the effect of hydrogen content on the electrical resistivity of Zircaloy-4.

Different probes were designed and constructed in order to detect the variations in electrical resistivity due to the ingress of hydrogen to the material during the oxidation procedure.

It was possible to evaluate the thickness of oxide layers on Zircaloy-4 by eddy currents at 4.5 MHz, for thicknesses in the range of 5 to 40 μm . The values measured in these conditions represent the maximum thickness in the specimen, and are independent of the hydrogen content of the material.

It has been possible to classify the samples according to their H concentration in the range 174 to 1516 $\mu\text{g/g}$ (1.6 to 12.1 at%) by the same NDT method, but at frequencies around 100 kHz.

INTRODUCCIÓN:

Como antecedentes de este trabajo, están los trabajos realizados por M. Ruch, C. Spinosa y J.A. Marengo ^[1,2,3] de medición de espesores de capas de óxidos sobre Zircaloy-4 que emplean la técnica de corrientes inducidas. En esa ocasión hicieron crecer sobre anillos cortados de tubos de refrigeración de combustible de la central de Atucha 1 diferentes espesores de óxidos de entre 5 y 26 μm mediante oxidación en autoclave durante diferentes tiempos de tratamiento ^[4].

El equipo que utilizaron fue diseñado y construido por ellos, tanto el elemento sensor como la fuente de alimentación de la bobina emisora, que presentaba una alta estabilidad en frecuencia, necesaria para lograr buena precisión en la determinación de los espesores medidos.

Los resultados de estas mediciones fueron comparados con los obtenidos mediante metalografía electrónica de barrido sobre los mismos anillos. Observaron que para espesores del orden de 20 μm y menores, los dos métodos de medición arrojaban valores similares, con una diferencia entre ambos de $\pm 2 \mu\text{m}$, en cambio esta diferencia crecía para valores mayores.

En principio los autores pensaron que estas diferencias se debían a un comportamiento no lineal del sensor o alteraciones en las propiedades del material con el tratamiento de oxidación, ya que para lograr los distintos espesores, mantuvieron los anillos durante diferentes tiempos dentro de la autoclave.

Otro ensayo, realizado por el mismo grupo consistió en calibrar los sensores utilizados mediante láminas de material no conductor (mylars) de espesores conocidos fijadas sobre la superficie interna de un anillo similar a los anteriores sin óxido. Observaron que el sensor presentaba una respuesta lineal en el rango estudiado, que fue de entre 0 y 50 μm .

Finalmente estudiaron la respuesta de un sensor plano variando la distancia entre el sensor y una placa de Zircaloy-4 de 1 mm de espesor. Para ello montaron el sensor sobre un dispositivo desplazador dotado de un tornillo micrométrico. Obtuvieron una respuesta lineal del sensor en función de la separación (lift off) hasta los 300 μm .

Esto último permitió afirmar que las discrepancias entre los valores medidos por corrientes inducidas y por microscopía electrónica no se debían a alteraciones en la forma del campo magnético, y que su origen debía buscarse en las posibles alteraciones sufridas por el material durante su estadía en autoclave.

ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS POR CORRIENTES INDUCIDAS

En un ensayo por corrientes inducidas, una bobina por la que circula una corriente alterna se acerca a la superficie de la pieza o se coloca dentro de ella o rodeándola, según convenga por la geometría y la accesibilidad. La corriente alterna que circula por la bobina induce corrientes en el material, en zonas cercanas a la superficie. A su vez, por inducción mutua, la corriente que circula por la bobina resulta alterada por la que circula en el material. Como las corrientes inducidas se ven afectadas por fallas y variaciones en la pieza, es posible detectar la presencia de discontinuidades a partir de variaciones en la tensión y la fase eléctricas en la bobina de excitación ^[5].

La amplitud y la fase de las corrientes inducidas dependen de:

- La conductividad eléctrica de la pieza,
- La permeabilidad magnética de la pieza,
- La distancia de separación entre la pieza y la bobina (lift off),
- La frecuencia de la corriente alterna que circula por la bobina,
- Las dimensiones de la bobina y la pieza,
- La presencia de discontinuidades.

El éxito de un ensayo depende de la habilidad para separar estas variables.

Con este método es posible resolver los siguientes problemas de defectología:

- Discontinuidades (fisuras, poros, pliegues, etc.)
- Inclusiones, segregaciones
- Modificaciones de estructura y cambios de fases
- Erosión, corrosión, fisuras de fatiga.

También es un método útil para distintos tipos de evaluaciones:

- Medición de propiedades físicas (permeabilidad y conductividad eléctrica)
- Composición química (clasificación de aceros)
- Medición de espesores (tubos delgados, láminas, alambres)
- Medición de recubrimientos (material conductor sobre no conductor, material no conductor sobre conductor).

En la práctica se distinguen dos métodos básicos de detección por corrientes inducidas:

-*Método de impedancia*, en el cual la detección se hace directamente sobre la bobina de excitación

-*Método emisor-receptor*, en el cual la detección se hace con una segunda bobina que se encuentra dentro del flujo magnético que atraviesa al material y a la bobina de excitación.

MEDICIÓN DE ESPESORES POR CORRIENTES INDUCIDAS O DE FOUCAULT

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

A la temperatura ambiente la resistividad eléctrica del Zircaloy-4 es del orden de $7 \cdot 10^{-7}$ ohms·m y la del óxido en cambio es del orden de 10^6 ohms·m. Por lo tanto, como el óxido se comporta como un no conductor, la técnica de medición por corrientes inducidas es considerada adecuada ya que todo se reduce a medir la distancia entre el sensor y el sustrato conductor,

En el diseño de una sonda del tipo emisor - receptor utilizada para medir espesores de óxidos se tienen en cuenta los siguientes principios básicos de electromagnetismo.

Una corriente variable que fluye por el transmisor o bobina primaria genera un flujo magnético variable ϕ_p en el espacio circundante a la bobina, que induce a su vez un voltaje V_r sobre la bobina receptora. Este voltaje es, de acuerdo a la ley de Faraday;

$$V_r \propto \frac{-d\phi_p}{dt}$$

Para el caso de una dependencia armónica de la corriente con el tiempo se tiene que el flujo es:

$$\phi_p = \phi_0 \cdot e^{i\omega t}$$

y la tensión sobre el secundario es:

$$V_r \propto -i \cdot \omega \phi_p$$

Cuando el dispositivo emisor-receptor se coloca sobre una muestra conductora, las corrientes de Foucault son inducidas sobre la muestra y se genera otro flujo magnético ϕ_m que se opone al campo primario según la ley de Lenz. Se establece un flujo de equilibrio:

$$\phi_e = \phi_p - \phi_m$$

Así el voltaje inducido en la bobina receptora $V_e = -i \cdot \omega \phi_e$ es menor que el determinado en ausencia de muestra.

Si se coloca una capa de material no conductor (óxido) entre la superficie metálica y la sonda, el voltaje inducido V_m y el flujo magnético ϕ_m decaerán y consecuentemente el voltaje sobre la bobina receptora se incrementará. Por lo tanto, monitoreando el valor de V_e al hacer un barrido sobre la superficie de una muestra, se obtiene información sobre el espesor de la capa de óxido crecido sobre la superficie de la misma.

Usando frecuencias altas se hace más intenso el efecto de la separación (lift-off) y menor el de la profundidad de penetración estándar, $\delta = \sqrt{2/(\omega\mu\sigma)}$ donde μ y σ son la permeabilidad magnética y conductividad eléctrica del material respectivamente. Es conveniente usar entonces una alta frecuencia de alimentación, para asegurar mayor sensibilidad y al mismo tiempo estar libre de los efectos asociados a variaciones en el espesor del material.

En el análisis de los resultados (V_e), se deben considerar los errores relativos de las mediciones. Estos errores tienen dos orígenes diferentes, uno el error relativo de la frecuencia y el otro el error relativo del flujo magnético inducido en la bobina receptora, según se ve en la siguiente fórmula.

$$\left| \frac{\Delta V_e}{V_e} \right| = \left| \frac{\Delta(\omega\phi_e)}{(\omega\phi_e)} \right| = \left| \frac{\Delta\omega}{\omega} \right| + \left| \frac{\Delta\phi_e}{\phi_e} \right| \quad \text{donde,} \quad \left| \frac{\Delta\phi_e}{\phi_e} \right| = \left| \frac{|\Delta\phi_p| + |\Delta\phi_m|}{\phi_e} \right|$$

CAPÍTULO 1: CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS DE ÓXIDOS MEDIANTE MICROSONDA

Se buscó trazar un perfil de concentración de oxígeno desde la superficie hacia el interior del material, ya que se esperaba que este elemento hubiera difundido más allá de la interfase óxido / metal y produjera una variación en la resistividad eléctrica del material cercano a ésta.

Otros elementos analizados fueron el cromo y el hierro, que se encuentran en el Zircaloy-4 mayoritariamente formando precipitados del tipo $Zr(Cr, Fe)_2$ y el estaño que se encuentra en solución sólida en la matriz de circonio.

Muestras:

Se dispuso de un conjunto de muestras extraídas de anillos cortados de tubos de Zircaloy-4 que habían sido oxidados en autoclave estática en una solución de hidróxido de litio 0,24 molar, a 350 °C, y caracterizadas por pesada y por microscopía electrónica en el Departamento de Química de Reactores (DQR) del C.A.C., en 1995. Esas muestras habían sido tratadas durante seis períodos de tiempo diferentes, como se muestra en la Tabla 1-1 [4].

oxidación N°	Designación	Tiempo en horas	Espesor de óxido interno [μm]	contenido de H inicial en ppm.	Contenido de H final en ppm.
1	35	10	$5,6 \pm 0,6$	18 - 10	120 - 130
2	33	19	$9,7 \pm 0,7$	18 - 14	267 - 270
3	32	38	$15,2 \pm 0,6$	14 - 10	424 - 383
4	30	48	$18,3 \pm 0,7$	17 - 13	525 - 541
5	31	60	$22,6 \pm 0,7$	14 - 13	579 - 559
6	34	72	$26,1 \pm 0,7$	10 - 10	641 - 659

Tabla 1-1: Muestras preexistentes preparadas por el Departamento de Química de Reactores. Extractado de [4].

El método de medición de hidrógeno fue: extracción por fusión en gas inerte. Se analizaron dos muestras de cada anillo, presentando ambos valores en la tabla, en ppm en peso.

Los valores de espesores de óxido corresponden a mediciones efectuadas con microscopio electrónico de barrido, promediando los valores medidos sobre la cara interna de cada muestra.

Para el análisis por microsonda, preparamos otras dos muestras del mismo material que las anteriores, pero sin tratamiento de oxidación. Esto se hizo para comparar los valores de composición química de cada sector de las muestras oxidadas con el valor correspondiente del material de partida. Una fue extraída de un anillo perteneciente al mismo tubo que las anteriores y la otra de un fleje de Zircaloy-4 de 1 mm de espesor.

Preparación de las muestras:

Las muestras extraídas de los anillos son sectores de tubo de aproximadamente 20 mm de largo, de ancho igual al espesor de la pared del tubo (2mm) y de alto 4 mm, que corresponden a las direcciones circunferencial, radial y axial respectivamente. Las muestras fueron incluidas en acrílico dentro de un anillo de PVC de 25mm de diámetro y 5 a 8 mm de alto. En otras muestras provistas por DQR que ya se encontraban incluidas en resina epoxi, se tuvo que llevar el diámetro de la inclusión a 25 mm mediante torneado para que entraran dentro del portamuestra de la microsonda. La superficie a ser analizada corresponde a una sección transversal de los tubos.

La muestra tomada del fleje de 1 mm fue incluida también de forma de analizarla sobre la sección transversal del mismo.

Desbaste:

Se hace con papeles abrasivos de carburo de silicio de malla 200, 320, 400 y 600.

Pulido:

Se buscó evitar lo mejor posible el redondeo que se produce en los bordes de una muestra cuando se pule con paños y pasta de diamante. Para ello se continuó con papeles abrasivos de malla 1200 y 2500.

Finalmente se hizo el pulido final con paño y pasta de diamante de 1 μ m.

Se utilizó un microscopio óptico para verificar que el redondeo producido fuera mínimo. Además se controló que tanto el óxido como el metal se encontraran en un mismo plano, buscando que ambos estuvieran en foco cuando se los observaba con un aumento de 600x

Limpieza:

Las muestras pulidas son lavadas primeramente con agua y detergente, y luego mediante ultrasonido sumergidas en alcohol. Esto último es para eliminar restos de propilenglicol, que produce manchas en las muestras.

Deposición de carbono:

Para asegurar la conductividad eléctrica de todas las probetas, sobre muestras y patrones se depositó una película de carbono. Esta operación se realizó en forma simultánea sobre todos los materiales, para asegurar que el espesor de la película fuera el mismo.

Como patrón de estaño se utilizó el que se encuentra en el equipo (sin deposición de carbono). Debido a esto, es de esperar una pequeña diferencia entre los valores de concentración de estaño medidos y los valores reales.

Los patrones utilizados para calibrar el equipo fueron:

alúmina (Al_2O_3) pureza 99,7 % para calibrar el oxígeno,
hierro pureza 99,999 % para calibrar el hierro,
cromo pureza 99,999 % para calibrar el cromo,
circonio pureza 99,9 % para calibrar el circonio.

estaño pureza 99,999 % para calibrar el estaño

Resultados:

Para analizar la distribución de los distintos elementos se trabajó con los valores de concentraciones atómicas.

Observando el perfil de concentración atómica para el oxígeno obtenido en cada una de las muestras, se puede ver que existe una pequeña interfase óxido-metal de no más de 2 μm de espesor, donde la concentración de oxígeno cae desde su valor correspondiente en el óxido hasta un valor mucho menor y uniforme sobre todo el metal. Ver figura 1-1, (demás figuras en el Apéndice I).

Sobre el óxido las concentraciones de oxígeno y circonio mantienen una relación casi estequiométrica; O 66,6 % y Zr 33,3 %. Las concentraciones de oxígeno mayores, cercanas al borde, pueden atribuirse al redondeo que presenta la muestra en esa zona debido al pulido.

Los valores de concentración de oxígeno dentro del metal, más allá de la interfase, son muy superiores a los valores standard para el Zircaloy-4 (0,6 %at. aprox.). Se midió alrededor de 10 % atómico y con una gran dispersión. En algunas probetas los valores de concentración de oxígeno medidos sobre la matriz fueron de 15 % atómico.

Los porcentajes de Fe y Cr sobre la zona del metal, varían mucho de un punto analizado a otro, pero la relación Fe / Cr se mantiene casi constante, próxima a 2, ver Figura 1-2, (demás figuras en el Apéndice I). Esto se puede atribuir a que lo que varía entre un punto y otro es la cantidad de precipitados de fórmula $\text{Zr}(\text{Fe} + \text{Cr})_2$ que entran dentro del volumen analizado. Además, se ven picos donde valores altos en hierro se corresponden con valores altos en cromo.

Dentro del óxido, la distribución de hierro y cromo es más uniforme y, en algunos casos cercanos a la interfase, la relación se invierte siendo más alto el contenido de cromo que el de hierro.

Los valores de estaño dentro del metal se mantienen próximos a los nominales de dicha aleación. Dentro del óxido también se mantiene constante, pero en un valor menor. Esto hace pensar que no hay difusión de estaño durante el proceso de oxidación.

Los valores de composición química obtenidos sobre las dos muestras sin oxidar que se dan en la Tabla 1-2, son similares a los obtenidos sobre el metal en las muestras oxidadas. Para el fleje se tomó un promedio sobre cinco puntos y para el anillo un promedio sobre seis puntos. Se ve que también los valores de concentración de oxígeno son muy superiores a los de la composición estándar para el Zircaloy-4 de 0,6% atómico.

Composición	Zr % at.	Sn % at.	Fe % at.	Cr % at.	O % at.
Anillo	85,49	0,98	0,43	0,19	12,90
Fleje	85,38	1,07	0,32	0,17	13,06

Tabla 1-2

Conclusión

Los valores de concentración observados para el oxígeno dentro del metal, si bien son altos con respecto a los que corresponden a la aleación estándar, son similares a los que se midieron sobre las muestras que no fueron sometidas a oxidación. Entonces se puede pensar que esta diferencia proviene de la capa superficial de óxido que recubre todas las muestras y que es debida a la oxidación atmosférica. Esta capa se produce instantáneamente después del pulido y no es posible eliminarla por un nuevo pulido porque se vuelve a formar. Solamente podría obtenerse una muestra sin esta capa de óxido, si su remoción se hiciera en alto vacío como en el caso de XPS donde es posible remover pequeñas capas de material mediante un haz de iones.

CHR. N. Panagopoulos (1986)^[6], encontró, en muestras de circonio atacadas durante 2 minutos en solución de 5%vol. HF, 45%vol. NHO_2 50%vol. H_2O , una película superficial de óxido de circonio de 7 nm de espesor.

Esta capa, cuyo espesor es de aproximadamente 7 nm, afecta significativamente los valores obtenidos por microanálisis, ya que las capas más superficiales son las que aportan la mayor cantidad de fotones del espectro de rayos X por tener menos absorción que las capas más profundas.

No obstante, los valores obtenidos pueden ser corregidos si se emplea algún programa que contemple la influencia de esta capa superficial y aproxime mejor los valores obtenidos a los correspondientes a normas.

Corrección de datos de composición química obtenidos por microanálisis

El programa utilizado efectúa la corrección de los datos obtenidos por microsonda, considerando que el volumen analizado está compuesto por dos capas. En este caso, una capa superior de óxido de circonio con un espesor aproximado de 7 nm y una capa inferior o sustrato, que es el Zircaloy-4, cuya composición se quiere corregir.

El programa permite calcular la composición de una capa, conociendo previamente el espesor y la composición química de la otra. Este programa fue diseñado para ser usado de modo inverso; es decir que puede calcular la composición de la capa superior, conociendo la composición del sustrato.

De todas maneras se supone que los valores corregidos tendrán mejor aproximación a los valores verdaderos que los obtenidos directamente por microanálisis.

Resultados:

Como el programa que se utilizó para ingresar los datos al programa de corrección sólo permitía ingresar cuatro elementos, no se considera el elemento estaño ya que su distribución es uniforme sobre toda la muestra y lo que se quiere estudiar es el perfil de oxígeno.

En las figuras 1-3 y 1-4 se pueden ver los valores de concentración correspondientes al anillo 34 corregidos, teniendo en cuenta una película de óxido superficial de 6,5 nm.

Se vio que, al igual que para los datos no corregidos, la interfase óxido / metal, donde el porcentaje de oxígeno cae, es de dos micrones aproximadamente para todos los espesores de óxidos analizados.

Los porcentajes de oxígeno dentro del metal son menores y por lo tanto más cercanos a los valores nominales. Estos valores fluctúan y podría pensarse en que la película de óxido superficial tiene un espesor variable.

Los valores corregidos para las muestras sin oxidar se dan en la Tabla 1-3; se consideró una película de óxido de 7 nm de espesor.

Composición	Zr % at.	Fe % at.	Cr % at.	O % at.
Anillo	93,89	0,46	0,20	5,44
Fleje	93,64	0,34	0,19	5,84

Tabla 1-3

Salvo en el caso del anillo 31 (ver Apéndice II, figuras 1,3,5 7 y 9), en todos los otros el porcentaje de oxígeno corregido dentro del metal fue menor que el corregido para las muestras sin oxidar. Esto demuestra que el oxígeno no difunde más de dos micrones desde el óxido hacia el interior del metal.

Conclusión final

Se puede concluir que el oxígeno no difunde más de 2 micrones más allá de la interfase óxido / metal, cualquiera sea el tiempo de oxidación o el espesor del óxido formado.

Esta zona de 2 μ m de espesor donde el oxígeno se encuentra en valores muy superiores a la composición nominal es muy pequeña si se la compara con la profundidad de penetración estándar de las corrientes inducidas, que para el caso del Zircaloy-4, a la frecuencia de trabajo de 4 MHz es de aproximadamente 200 μ m. Es por esto que no puede influir apreciablemente esta capa tan delgada en la determinación de los espesores de óxido, más aún siendo siempre del mismo espesor, cualquiera sea el espesor de óxido formado.

Entonces es de esperar que si existe una zona de material base con una variación de resistividad eléctrica por debajo del óxido que sea capaz de afectar la determinación de espesores, sea debida a la difusión de hidrógeno, un difusor mucho más rápido que el oxígeno en el Zircaloy-4. Además, se vio en la Tabla 1-1 que cuanto mayor es el espesor de óxido formado, mayor es la cantidad de hidrógeno incorporada por la muestra.

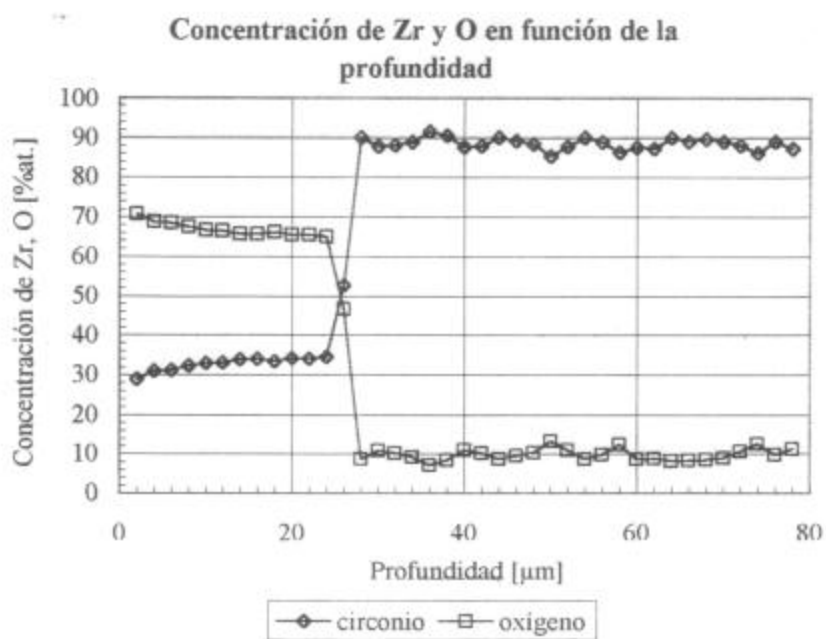


Figura 1-1: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm

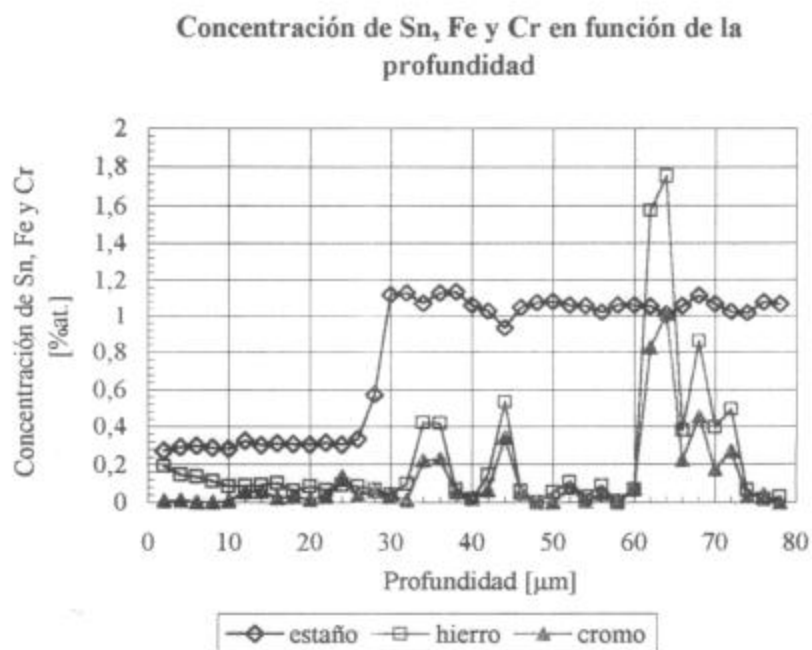


Figura 1-2: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm

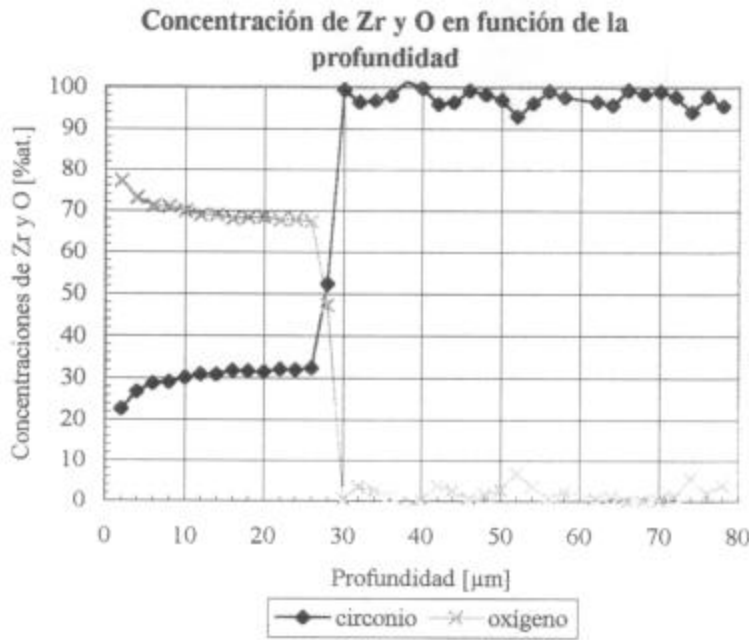


Figura 1-3: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm , concentraciones corregidas considerando un espesor de película de óxido de 6,5 nm de espesor.

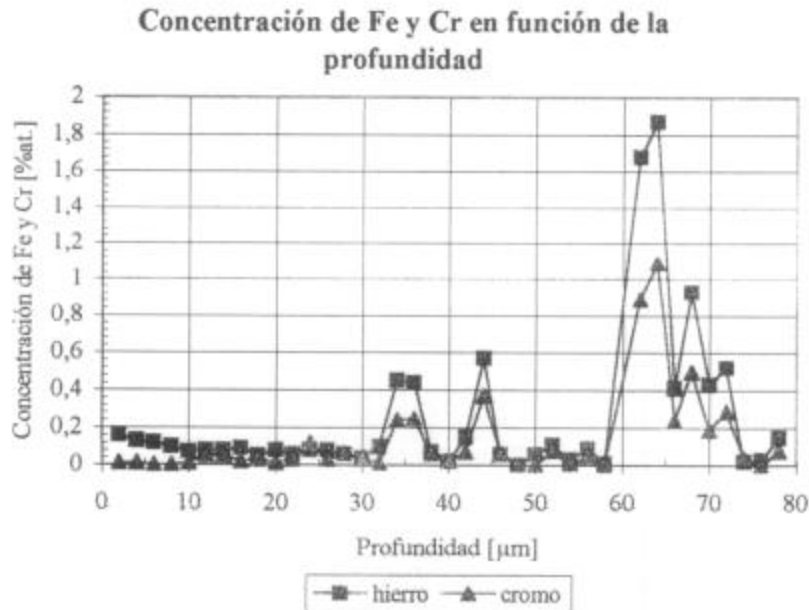


Figura 1-4: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm , concentraciones corregidas considerando un espesor de película de óxido de 6,5 nm de espesor.

CAPÍTULO 2: PATRONES PARA CALIBRACIÓN DE LAS SONDAS

Patrones de espesores de óxido

Con el fin de obtener curvas de calibración de sondas para medición de espesores de óxido se construyeron patrones planos con espesores de óxido de entre 5 y 35 μm aproximadamente, mediante corrosión en autoclave de muestras de Zircaloy-4.

Estos patrones permitieron evaluar además la sensibilidad de las sondas para la detección de variaciones en la resistividad eléctrica del Zircaloy-4 causada por la incorporación del hidrógeno durante la oxidación. Para ello se quitó la capa de óxido en una de las caras de los patrones y se acoplaron las sondas sobre el material base inmediato al óxido.

Finalmente, los patrones permitieron calibrar mediante la cara con óxido (cara N°1) sondas para medición de espesores y mediante la cara sin óxido (cara N°2) sondas para detectar variaciones de resistividad eléctrica del material base.

Material utilizado

Los patrones se construyeron a partir de flejes de Zircaloy-4 de 1,1 mm de espesor y de un ancho aproximado de 20 mm. Se cortaron 8 trozos de 50 mm y 4 de 60 mm de largo y ancho igual al del fleje.

Con las chapitas así confeccionadas se formaron cuatro grupos que constan de tres probetas cada uno, dos de 50 mm y una de 60 mm de largo. Las probetas se identificaron por un número de grupo (de 1 a 4) y una letra (A, B, o C) para diferenciarlas dentro del grupo. Las probetas más largas llevan la letra A. Esto se hizo de esta manera, porque sólo podían colocarse tres muestras dentro del liner de la autoclave.

Proceso de corrosión de las muestras de Zircaloy-4 autoclaveadas en LiOH

Es ampliamente conocido que las soluciones concentradas de LiOH producen corrosión acelerada en las aleaciones de circonio. En particular la corrosión de los Zircaloys en soluciones de LiOH a alta presión y temperatura ha sido estudiada por diversos autores (IAEA-TECDOC ^[7]). En soluciones de LiOH de pH superior a 13 (medido a temperatura ambiente) desaparece el período correspondiente a la cinética de pretransición (formación de óxido protector) y la corrosión del Zircaloy presenta una cinética de oxidación lineal con formación de óxido poroso desde el comienzo del ensayo.

Para Zircaloy-2 ensayado en soluciones de LiOH a $300^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, Murgatroyd ^[8] informa que la velocidad de corrosión expresada en $\text{mg dm}^{-2} \text{h}^{-1}$ aumenta marcadamente para concentraciones superiores a 10 g/l (0,34M) pero se vuelve prácticamente constante y del orden de $2 \text{ mg dm}^{-2} \text{h}^{-1}$ para soluciones de concentración superior a 32 g/l (1,34M). Para estas soluciones a 300°C , el Zircaloy-2 absorbe aproximadamente el 65% del hidrógeno generado por la reacción de corrosión. Kass ^[9] ensayó probetas de Zircaloy-4 en soluciones de LiOH de diversa concentración: 0,1; 0,3; 0,7 y 1M a 316 y 360°C . Sus

resultados confirman que la corrosión del Zircaloy-4 en soluciones 0,7 y 1M de LiOH presenta una cinética lineal a 316 y 360°C.

Hasta el momento no se ha dilucidado el mecanismo por el cual las soluciones concentradas de LiOH producen óxidos gruesos y porosos en las aleaciones de circonio. Cox ^[10] postula que el LiOH favorecería la disolución de los cristalitas de ZrO₂ cúbico de carácter protector, los cuales una vez disueltos reprecipitarían como ZrO₂ de estructura monoclinica favoreciendo el desarrollo de capas gruesas y porosas.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la bibliografía, en el presente trabajo las muestras se autoclavearon en solución de LiOH 1M a 343°C. Ensayos previos en este medio ^[11] indican que el Zircaloy-4 presenta una velocidad de corrosión de 2 a 3 mg dm⁻² h⁻¹ y un porcentaje de hidrógeno incorporado de 60 a 80 %.

Preparación de las muestras

A las muestras una vez cortadas se les practicaron dos agujeros de 1,5 mm de diámetro, uno en cada extremo de uno de sus lados más largos. Por estos agujeros pasa el gancho que las sujeta al soporte del liner. Tanto el soporte como los ganchos se confeccionaron con Zircaloy-4.

Todas las probetas fueron pulidas con papeles abrasivos hasta malla 1200. Este trabajo se efectuó con sumo cuidado de manera de obtener muestras lo más planas posible, ya que debe lograrse un perfecto acople entre los patrones y la sonda de corrientes inducidas

Después del pulido, las muestras se marcaron y se midieron sus dimensiones con el fin de calcular el área total de las mismas. Para medir el largo y ancho de las probetas se empleó un calibre de apreciación 0,05mm y para medir el espesor, un micrómetro cuya apreciación es de 0,01mm.

Finalmente las muestras se desengrasaron con acetona PA, se envolvieron en papel y se guardaron dentro de un desecador.

Antes de realizar el tratamiento de corrosión, las muestras se pesaron en una balanza de precisión cuya apreciación es de 0,0001g.

Procedimiento de corrosión

En cada ensayo, las probetas rotuladas A, B y C de un grupo, fueron colocadas dentro de un recipiente (liner) de titanio conteniendo una solución de LiOH 1M. Las probetas, se colgaron mediante ganchos de un soporte colocado en la parte superior del liner.

El recipiente fue colocado dentro de la autoclave que contiene una cierta cantidad de agua desionizada de alta pureza. Luego se cerró la autoclave y se puso en marcha el proceso de calentamiento. La temperatura a la que se realizaron los tratamientos fue de 343 °C y la presión del orden de 13,8 MPa.

Como en este medio la cinética de corrosión del Zircaloy-4 es lineal con el tiempo, el espesor de óxido se estimó mediante el tiempo de ensayo. A fin de controlar mejor el proceso de autoclaveado, se realizaron ensayos de 60 a 90 horas obteniéndose espesores parciales de óxidos de 5 a 9 µm. Mediante este procedimiento se logró incrementar el espesor de óxido de las probetas sometiendo las mismas a varios pasos de autoclaveado, lográndose espesores finales cercanos a los 40 µm.

Una vez terminado el periodo de corrosión se apagó la autoclave y se abrió una vez que la presión descendió al valor de presión atmosférica. Las muestras extraídas se lavaron con agua desionizada, se secaron con acetona PA y se guardaron en un desecador. Después, se pesaron nuevamente para calcular el incremento de masa producido por la corrosión.

Las muestras tratadas en autoclave presentaron un óxido de color gris oscuro, opaco y adherente.

A partir del incremento de masa y el área de la muestra, se pudo estimar el espesor de óxido formado.

Finalmente, para medir con precisión el espesor de la capa de óxido formada, se cortó de cada muestra, una porción, la cual fue incluida y preparada metalográficamente para medir luego el espesor de óxido utilizando un microscopio óptico, resultados que se presentan en la Tabla 2-1. La Tabla 2-2 resume los resultados de todos los ensayos realizados para caracterizar los patrones.

Cálculo del espesor de óxido a partir de la ganancia en masa de las muestras durante el tratamiento

El circonio y sus aleaciones reaccionan en medio acuoso de acuerdo a la siguiente reacción:



Durante el proceso de corrosión las muestras incrementan su masa debido a la incorporación de oxígeno e hidrógeno. El oxígeno interviene totalmente en la formación de la capa superficial de óxido de fórmula ZrO_2 , mientras que el hidrógeno difunde en el metal. Según D. O. Northwood^[12], a la temperatura del ensayo (343°C) la fase αZr admite del orden de 100 ppm en peso de hidrógeno en solución sólida, una vez que se excede este límite de solubilidad el hidrógeno precipita en forma de hidruro de circonio del tipo ZrH_2 . Durante el enfriamiento aumenta la cantidad de hidruro precipitado debido a que la solubilidad de hidrógeno en la fase αZr desciende hasta 0,06 ppm en peso a 25°C . Estos valores muestran que a temperatura ambiente casi todo el hidrógeno incorporado durante la corrosión se encuentra precipitado como hidruro de circonio.

Se calculó como primera aproximación el espesor de óxido despreciando la contribución del hidrógeno al incremento de masa, y luego el espesor de óxido corregido considerando que el incremento de masa se debe a la incorporación de oxígeno más hidrógeno.

Cálculo del espesor no corregido "e"

Considerando que la masa de oxígeno incorporado M_O [g] es igual al incremento de masa I_m [g] queda:

$$I_m = M_f - M_i \quad (2-2)$$

donde M_f y M_i son las masas inicial y final de las muestras. Los valores de I_m , M_f y M_i se dan en la tabla N°2 del Apéndice III.

La masa de óxido formado por gramo de oxígeno incorporado, W , teniendo en cuenta una relación estequiométrica para el óxido de ZrO_2 es:

$$W = \frac{A_{Zr} + 2 \cdot A_O}{2 \cdot A_O} = \text{cte. [g de óxido/g de O]} \quad (2-3)$$

donde: A_{Zr} es la masa atómica del circonio, 91,22 g/mol
 A_O es la masa atómica del oxígeno, 15,99 g/mol

Luego reemplazando los valores de las masas atómicas en la ecuación anterior resulta la constante $W = 3,85$ [g de óxido/g oxígeno incorporado].

El volumen de óxido formado es:

$$V_{ox} = A \cdot e \quad (2-4)$$

donde A es el área total de la muestra en dm^2 y e , el espesor en dm de la capa de óxido.

Además;
$$V_{ox} = \frac{M_{ox}}{\delta_{ox}} \quad (2-5)$$

donde M_{ox} es la masa de óxido en gramos y δ_{ox} es la densidad del óxido igual a $5,72 \cdot 10^3$ en g/dm^3 .

Despejando de las anteriores

$$e = \frac{M_{ox}}{A \cdot \delta_{ox}} \quad (2-6)$$

Luego, la masa de óxido es:
$$M_{ox} = W \cdot I_m \quad (2-7)$$

entonces,
$$e = \frac{W \cdot I_m}{A \cdot \delta_{ox}} \quad (2-8)$$

El incremento de masa por unidad de área w [g/dm^2] se define justamente como I_m/A . Por lo tanto, el espesor de óxido no corregido es:

$$e = \frac{W \cdot w}{\delta_{ox}} = \frac{3,85 \cdot w}{5,72 \cdot 10^3} \quad [dm] \quad (2-9)$$

Como los incrementos de masa w son valores pequeños se trabajó expresándolos en mg/dm^2 . El mismo criterio se tomó para los espesores de óxidos que fueron expresados en micrones.

Finalmente, teniendo en cuenta lo anterior resulta que el espesor de óxido en micrones es:

$$e = \frac{W \cdot w}{\delta_{ox} \cdot 10} = \frac{3,85 \cdot w}{57,2} \quad [\mu\text{m}] \quad (2-10)$$

Siendo ahora

w el incremento de masa expresado en mg/dm^2 .

W (cte.) = 3,85 [mg de óxido/mg de oxígeno incorporado],

δ_{ox} (cte.) = 5,72 es la densidad del óxido en g/cm^3

Cálculo del espesor corregido por hidrógeno incorporado “ e_c ”

Se puede despejar el valor de e_c reemplazando en la ecuación (2-10) el valor del incremento de masa por unidad de área llamado w por la masa de oxígeno incorporada en la muestra por unidad de área denominada w_O y expresada en mg/dm^2 .

La masa w_O de oxígeno incorporado por unidad de área resulta:

$$w_O = \frac{I_m - M_H}{A} \quad [\text{mg}/\text{dm}^2] \quad (2-11)$$

Donde:

M_H es la masa en de hidrógeno en mg incorporado en la muestra,

I_m es el incremento de masa en mg,

A es el área de la muestra en dm^2 .

Luego,
$$M_H = C_H \cdot M_f \cdot 10^{-5} \quad [\text{mg}] \quad (2-12)$$

Donde C_H es la concentración promedio de hidrógeno en ppm en peso en la muestra y M_f es la masa final en gramos de la muestra después del tratamiento de corrosión.

El espesor corregido e_c en micrones es:

$$e_c = \frac{3,85 \cdot w_O}{57,2} \quad [\mu\text{m}] \quad (2-13)$$

Este espesor calculado informa el espesor promedio sobre toda la muestra.

Las concentraciones de H fueron medidas con equipo LECO-404 (Centro Atómico Bariloche). Para ello se cortó una tira de material del extremo de cada patrón (a todo lo ancho) y se prepararon muestras por duplicado.

Medición de los espesores de óxidos mediante microscopía óptica

Para medir el espesor de las muestras se empleó un microscopio óptico que cuenta con un ocular reglado y se mide directamente el espesor de óxido sobre la sección transversal del mismo. Para ello se preparó una superficie metalográfica de una sección transversal de las muestras.

Equipo utilizado:

Microscopio óptico MEF en modo monocular, con un ocular de 8x con regleta y un objetivo de 80x.

Calibración del equipo:

Para calibrar la regleta del ocular se utiliza un patrón graduado que posee 100 divisiones cada una a 0,010 mm. Observando el patrón graduado y haciendo coincidir dos líneas del mismo con dos líneas del ocular se encontró una relación de 1,89 μm por línea para el ocular, y con esta relación se realizaron todas las mediciones.

Preparación de las muestras metalográficas

Se cortaron de un extremo de cada probeta tiras de 5 mm de ancho (Figura 2-1) y de largo igual al ancho de la muestra. Estos cortes fueron hechos mediante un disco diamantado, y con precaución de no dañar la película de óxido lograda. Las tiras así cortadas fueron incluidas en resina epoxi (Araldit D), cuidando que la sección transversal del óxido quede sobre el plano de pulido para evitar el error debido a la inclinación de las mismas.



Figura 2-1

El pulido se realizó con papeles abrasivos de mallas 220, 320, 400, 600, 1200 y 2500. No se usó pulido con paño para no producir redondeo en los bordes del óxido.

Observación metalográfica

Una vez medidos los espesores, se tomaron micrografías de todas las probetas como se observa en las figuras 2-2, 2-3, 2-4 y 2-5.

En todas las probetas, se observa el crecimiento de una capa pareja y continua de óxido, de espesor aproximadamente constante.

Luego se procedió a revelar la distribución de hidruros mediante ataque con una solución 50% HNO_3 , 47% ácido láctico, 3% HF y se tomaron micrografías como las observadas en las figuras 2-6, 2-7 y 2-8.

Se observa que la distribución de hidruros precipitados es uniforme sobre todo el volumen de la muestra, con una densidad levemente decreciente desde la interfase óxido-metal hacia el centro de la muestra.

También, se ve que la densidad de hidruros precipitados, y el tamaño de los mismos crece con la concentración de hidrógeno incorporado. Además, en todas las muestras, se ve que la forma de los precipitados es alargada, y que los mismos se encuentran mayoritariamente alineados paralelamente a las caras de apoyo (Nº1 y Nº2) de los patrones.

Medición de espesores de óxido

Se realizaron mediciones sobre cada uno de los lados de las muestras y se calculó el promedio para compararlo con el espesor calculado a partir de los incrementos de masa.

Además se dividió cada cara de la muestra en tres sectores iguales (ver Figura 2-1) y se calculó espesor promedio en cada sector. Esto se hizo para tener mayor precisión sobre el espesor dentro del tercio medio de la muestra, que es el lugar donde se coloca la sonda para medir mediante corrientes inducidas.

En la Tabla 2-1 se dan los valores promedios y máximos, en micrones de los espesores de óxidos medidos sobre cada cara, y sobre el tercio medio de cada cara. En la Tabla 2-2 se dan los espesores promedios sobre las dos caras.

En el Apéndice III, se dan los resultados de las mediciones realizadas.

Se observa que existe un buen acuerdo entre los espesores de óxidos obtenidos a partir de los incrementos de masa y los espesores medios medidos por microscopía óptica (ver columnas 10 y 11 de la Tabla 2-2).

Cálculo de la velocidad de corrosión

Se definió la velocidad de corrosión v como el incremento de masa de las muestras por unidad de área y de tiempo en cada ensayo.

Siendo w_p el incremento de masa parcial de las muestras en cada ensayo (columna 3 de la Tabla 2-2) en mg/dm^2 y t el tiempo de duración de cada ensayo (columna 1 de la Tabla 2-2) en horas, la velocidad de corrosión se expresa como:

$$v = \frac{w_p}{t} \quad [\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}] \quad (2-14)$$

En la columna 4 de la tabla 2-2 se dan los de velocidad de corrosión v de las muestras en cada ensayo.

Muestra	Mediciones sobre cara N°1 (lado número)						Mediciones sobre cara N°2 (lado sin número)					
	Espesor medio [μm]	Desv. standard [μm]	Espesor máximo [μm]	Espesor medio el tercio medio [μm]	Desv. standard [μm]	Espesor máximo el tercio medio [μm]	Espesor medio [μm]	Desv. standard [μm]	Espesor máximo [μm]	Espesor medio el tercio medio [μm]	Desv. standard [μm]	Espesor máximo el tercio medio [μm]
1A	4,8 ± 0,9	0,7	5,7 ± 0,9	10,1 ± 0,9	0,5	10,4 ± 0,9	4,7 ± 0,9	0,7	5,7 ± 0,9	12,0 ± 0,9	0,6	13,2 ± 0,9
4A	11,1 ± 0,9	1,4	13,2 ± 0,9	10,1 ± 0,9	0,5	10,4 ± 0,9	11,7 ± 0,9	0,8	13,2 ± 0,9	12,0 ± 0,9	0,6	13,2 ± 0,9
3C	13,3 ± 0,9	1,2	15,1 ± 0,9	12,8 ± 0,9	1	15,1 ± 0,9	12,7 ± 0,9	1,2	16,1 ± 0,9	12,8 ± 0,9	1,3	16,1 ± 0,9
3A	21,5 ± 0,9	1,7	26,5 ± 0,9	20,9 ± 0,9	1,4	22,7 ± 0,9	20,6 ± 0,9	1,6	22,7 ± 0,9	20,6 ± 0,9	0,9	22,7 ± 0,9
4C	20,6 ± 0,9	1,4	22,7 ± 0,9	21,6 ± 0,9	0,9	22,7 ± 0,9	15,6 ± 0,9	1,3	18,9 ± 0,9	15,3 ± 0,9	1,5	17,0 ± 0,9
3B	32,8 ± 0,9	2,6	38,7 ± 0,9	34,1 ± 0,9	1,9	37,8 ± 0,9	32,2 ± 0,9	1,9	37,8 ± 0,9	32,9 ± 0,9	1,9	35,9 ± 0,9

Tabla 2-1

Cálculo del porcentaje de hidrógeno incorporado en la muestra

Durante la reacción de corrosión en la autoclave, se produce una cierta cantidad de hidrógeno que es proporcional al volumen de óxido formado. Parte de este hidrógeno es incorporado por el material.

El porcentaje de hidrógeno incorporado se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$H\% = \frac{C_H}{C_{Hmáx}} \cdot 100 \quad (2-15)$$

Donde C_H es la concentración en ppm en peso de hidrógeno medida sobre las muestras al final del proceso de corrosión y $C_{Hmáx}$ es la concentración en ppm de hidrógeno teórica máxima, calculada considerando que todo el hidrógeno generado en el proceso de corrosión es incorporado por la muestra.

El proceso de corrosión se desarrolla según la ecuación (2-1):



Se ve, que por cada mol de óxido de circonio producido, se producen dos moles de hidrógeno. Por lo tanto, para una masa m de óxido producido, la masa de hidrógeno producido m_H será:

$$m_H = \frac{m \cdot 2 \cdot M_{H_2}}{M_{ZrO_2}} \quad [\text{g}] \quad (2-16)$$

Donde $M_{ZrO_2} = 123,2$ g/mol y $M_{H_2} = 2,0079$ g/mol son las masas molares de óxido de circonio e hidrógeno respectivamente.

La masa de óxido m en gramos calculada a partir del espesor de óxido medido con el microscopio óptico es:

$$m = \delta_{ox} \cdot e_m \cdot A \quad [\text{g}] \quad (2-17)$$

Donde $\delta_{ox} = 5,72$ g/cm³, es densidad del óxido, e_m es el espesor promedio expresado en cm medido con microscopio óptico y A es el área total de la muestra en cm².

Reemplazando (2-17) en (2-16), la masa de hidrógeno producido queda:

$$m_H = \frac{2 \cdot \delta_{ox} \cdot e_m \cdot A \cdot M_{H_2}}{M_{ZrO_2}} \quad [\text{g}] \quad (2-18)$$

La concentración de hidrógeno $C_{Hmáx}$ en ppm es:

$$C_{Hmáx} = \frac{m_H}{M_f} \cdot 10^6 \quad (2-19)$$

Siendo M_f (en gramos) la masa final de la muestra después del proceso de corrosión y despreciando, por ser muy pequeño el aporte a la masa final que produciría la fracción de hidrógeno no incorporada.

En la columna 13 de la Tabla 2-2 se dan los valores de los porcentajes de hidrógeno incorporado $H\%$. Estas cantidades, no están provistas de errores por no considerarlos relevantes para este trabajo.

Nota: En el Apéndice III se detallan los cálculos de espesores y mediciones con sus correspondientes errores.

Conclusión:

El procedimiento corrosión de Zircaloy-4 en solución de LiOH 1M a 343 °C fue seleccionado dado que se conoce de literatura que la corrosión a esta temperatura y en estas condiciones permite obtener óxidos de espesor controlado en periodos cortos de tiempo cuyas características son adecuadas para utilizar como patrones .

De los resultados de las mediciones de espesores mediante microscopía óptica (tabla 2-1), se puede ver que en todas las muestras el óxido presenta un espesor uniforme, ya que la desviación standard calculada en todo el ancho de las mismas es pequeña. Tanto de estos resultados como de las metalografías presentadas resulta claro que el óxido obtenido es muy parejo, esta es la base para que pueda utilizarse como patrón.

Ensayo [Fecha] Tiempo [horas]	Muestra	Incremento de masa parcial w_p [mg/dm ²]	Velocidad de corrosión v [mg/dm ² h]	Incremento de masa total w [mg/dm ²]	Espesor parcial calculado sin corregir por H e' [μm]	Espesor final calculado sin corregir por H e [μm]	Concentra- ción de H medida C_H [ppm en peso]	Incremento de masa total de oxígeno w_o [mg/dm ²]	Espesor final calculado corregido por H e_c [μm]	Espesor medio medido e_m [μm]	Espesor máximo medido e_{Max} [μm]	Hidró- geno incorpo- rado H_2 [%]
28/10/98	1A	74 ± 1	0,85 ± 0,02	74 ± 1	5,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1	174 ± 17	68 ± 2	4,6 ± 0,1	4,8 ± 0,9	5,7 ± 0,9	65
87 ± 1	1C	84 ± 1	0,97 ± 0,02	85 ± 1	5,7 ± 0,1	5,7 ± 0,1						
17/11/98	3A	81 ± 1	1,25 ± 0,03		5,4 ± 0,1							
65 ± 1	3B	74 ± 1	1,14 ± 0,03		5,0 ± 0,1							
	3C	78 ± 1	1,20 ± 0,03		5,3 ± 0,1							
25/11/98	3A	118 ± 1	1,76 ± 0,04		7,9 ± 0,2							
67 ± 1	3B	109 ± 1	1,62 ± 0,04		7,3 ± 0,1							
	3C	136 ± 1	2,03 ± 0,05	214 ± 2	9,1 ± 0,1	14,4 ± 0,1	565 ± 56	196 ± 4	13,2 ± 0,3	13,1 ± 0,9	16,1 ± 0,9	76
9/12/98	3A	143 ± 1	1,63 ± 0,03	342 ± 2	9,6 ± 0,1	23,0 ± 0,1	831 ± 83	314 ± 4	21,2 ± 0,3	21,0 ± 0,9	25,5 ± 0,9	70
88 ± 1	3B	129 ± 1	1,47 ± 0,03		8,7 ± 0,1							
	4C	112 ± 1	1,27 ± 0,03		7,6 ± 0,1							
16/12/98	4A	177 ± 1	1,62 ± 0,02	177 ± 1	11,9 ± 0,1	11,9 ± 0,1	429 ± 43	163 ± 3	11,0 ± 0,2	11,4 ± 0,9	13,2 ± 0,9	67
109 ± 1	3B	192 ± 2	1,76 ± 0,03	505 ± 3	12,9 ± 0,1	34,0 ± 0,2	1516 ± 152	456 ± 6	30,7 ± 0,4	32,5 ± 0,9	38,7 ± 0,9	82
	4C	187 ± 2	1,72 ± 0,03	299 ± 2	12,6 ± 0,1	20,2 ± 0,1	870 ± 87	271 ± 5	18,3 ± 0,3	17,5 ± 0,9	22,7 ± 0,9	92

Tabla 2-2, resultados sobre patrones de espesores de óxidos preparados en autoclave



Figura 2-2:
Muestra 4A, cara N°1, tercio medio.
Espesor de óxido promedio medido por microscopia 10,1 μm .

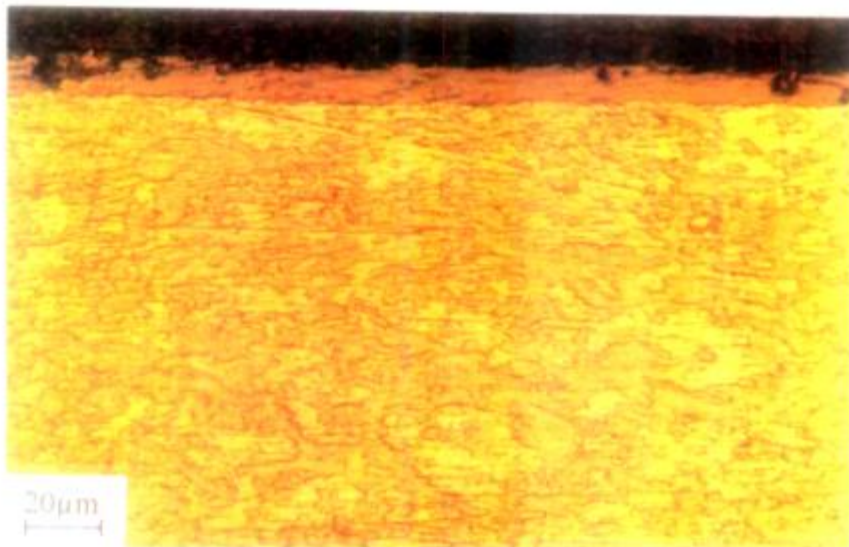


Figura 2-3:
Muestra 3C, cara N°1, tercio medio.
Espesor de óxido promedio medido por microscopia 12,8 μm .



Figura 2-4:
Muestra 3A, cara N°1, tercio medio
Espesor de óxido promedio medido por microscopía 20,9µm

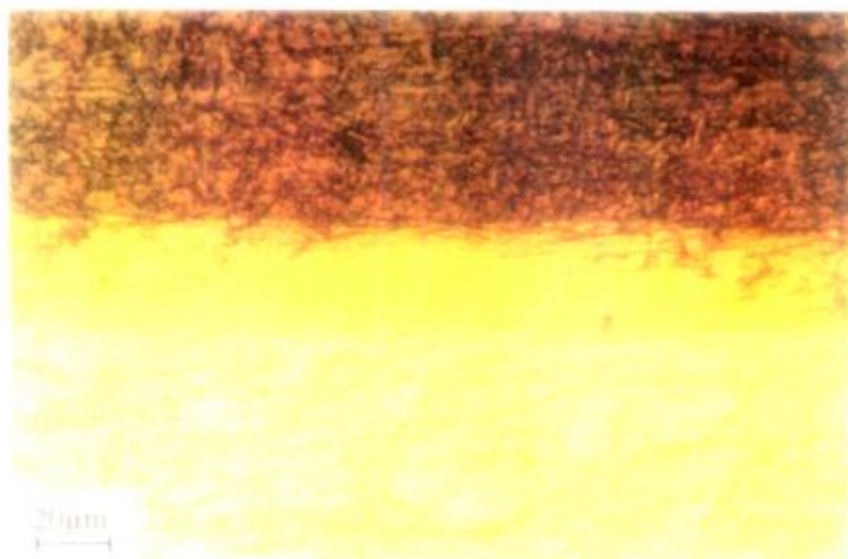


Figura 2-5:
Muestra 3B, cara N°1, tercio medio.
Espesor de óxido promedio medido por microscopía 34,1 µm



Figura 2-6:
Muestra 3C, tercio medio
Concentración de hidrógeno 565 ppm en peso.

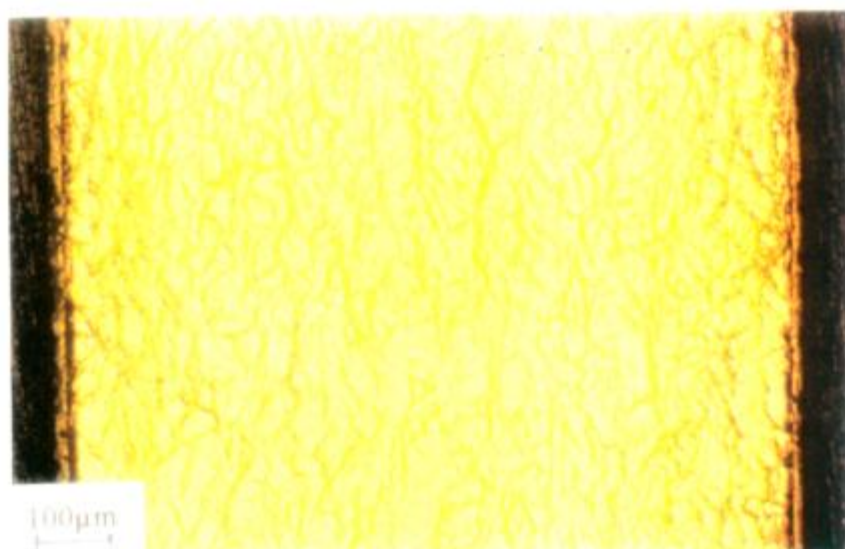


Figura 2-7:
Muestra 4C, tercio medio
Concentración de hidrógeno 870 ppm en peso.

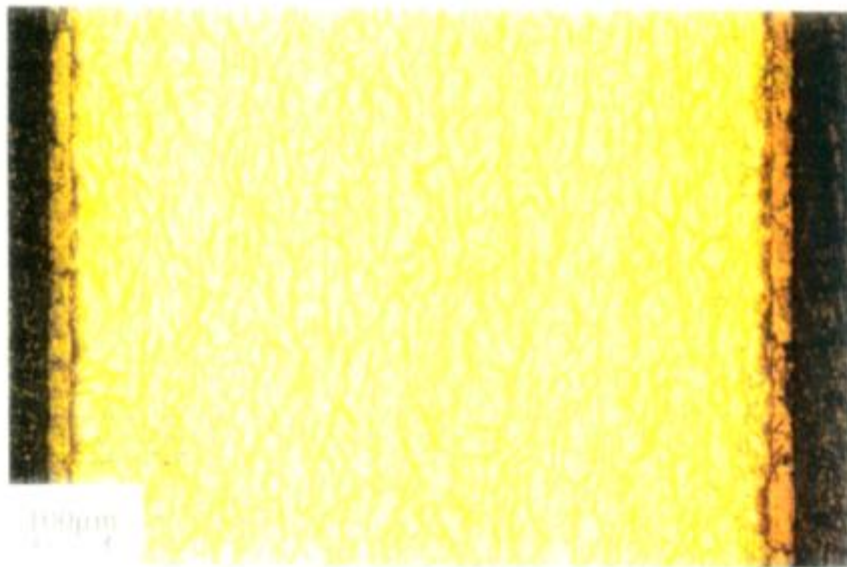


Figura 2-8:
Muestra 3B, tercio medio.
Concentración de hidrógeno 1516 ppm en peso

Capítulo 3: Medición de los espesores de óxido de los patrones mediante corrientes inducidas

Se realizaron mediciones de los espesores de óxido sobre la cara N°1 de los patrones utilizando una sonda tipo emisor-receptor construida especialmente para medir espesores de material no conductor sobre conductor.

Además se compararon los valores de los espesores medidos con los resultados obtenidos mediante microscopía óptica.

Equipo utilizado:

Se construyó un circuito, como el de la figura 3-1. En el mismo se puede ver que se alimenta al primario (emisor) mediante un generador de tensión alterna y que por otro lado se conecta a los bornes del secundario el instrumento de medición.

El capacitor variable conectado en paralelo con el secundario permite ajustando su valor conseguir la frecuencia de resonancia apropiada para el secundario.

Generador: Es un generador de tensión alterna (Hewlett Packard HP-33-120-A) que permite seleccionar la forma de onda, amplitud y frecuencia de la señal de alimentación. Es un instrumento certificado en origen (Resolución: 3 dígitos en amplitud y 10 dígitos en frecuencia)

Instrumento de medición: Es un osciloscopio digital Hewlett Packard HP-5060 3B-60MHz. Es un instrumento certificado en origen.

Sonda: Está compuesta por un núcleo de ferrite en forma de herradura sobre el que se enrollaron los bobinados primario y secundario. Ambas bobinas están construidas con alambre de igual diámetro y poseen igual número de vueltas.

El conjunto núcleo / bobinas se encuentran incluidos dentro de un paralelepípedo de acrílico, de manera que la superficie de apoyo de la sonda es mayor que la sección del núcleo de ferrite. La superficie de apoyo, de aproximadamente 1 cm^2 se encuentra rectificada.

La sonda se encuentra fijada sobre una platina provista de tornillo micrométrico de manera de poder enfrentarla a cualquier muestra plana de dimensiones similares a las de los patrones y poder variar y medir micrométricamente la separación (lift off) entre sonda y muestra.

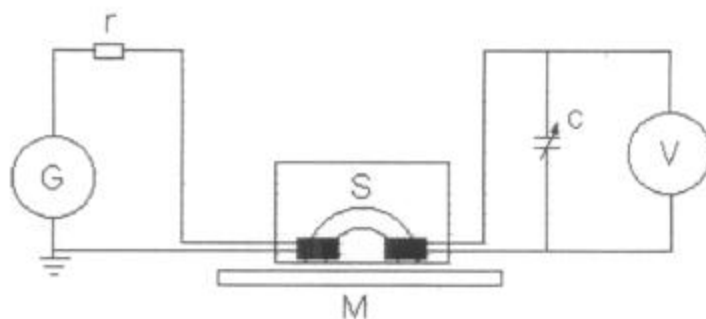


Figura 3-1: G, generador; S, sonda; V, instrumento de medición; M, muestra; r, resistencia y c, capacitor variable.

Selección de la frecuencia de trabajo

Para lograr la máxima sensibilidad del sensor, se recomienda que el sistema trabaje a una frecuencia subresonante, y que la zona apropiada para la condición de recepción es la zona de comportamiento lineal de la curva de resonancia ^[2,3].

Se ajustó el valor del capacitor variable para que la frecuencia de resonancia del sistema fuera de 4,9 MHz.

Para trazar la curva de resonancia, se fijó la salida del generador de tensión en un valor de 2,8 voltios pico a pico, y sin hacer más ajustes, se fue variando la frecuencia de alimentación y registrando el valor de la tensión sobre el secundario para cada frecuencia. Se obtuvo la curva de resonancia del sistema representada en la Figura 3-2.

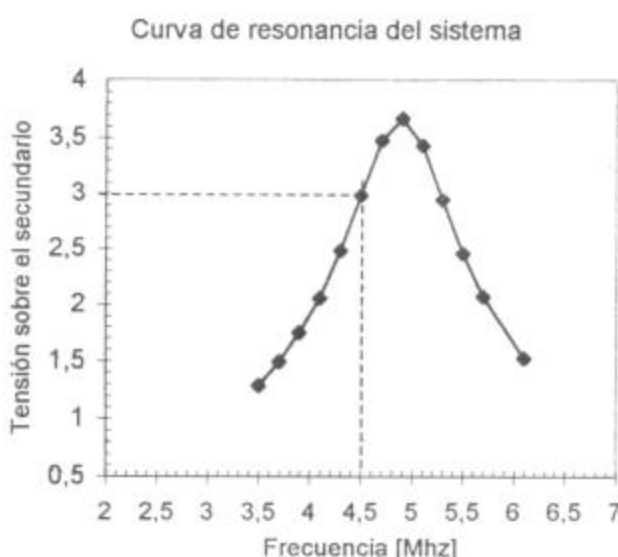


Figura 3-2: Curva de resonancia del sistema

Teniendo en cuenta lo anterior, se eligió una frecuencia de trabajo de 4,5 MHz.

Calibración del equipo

Antes de cualquier medición por la técnica de corrientes inducidas se debe calibrar el equipo a utilizar.

Para trazar la curva de calibración del equipo, con sonda acoplada a la muestra de Zircaloy-4 sin óxido, se tomó el valor de la tensión sobre el secundario. Luego se fue variando la separación entre la sonda y la muestra mediante el tornillo micrométrico, por espacios de 10 μm , hasta 60 μm y registrando los valores de la tensión sobre el secundario y los correspondientes a la separación. Esta operación se realizó 18 veces, para tener gran cantidad de datos y calcular luego el valor promedio correspondiente a la tensión de salida para cada valor de separación.

Los valores correspondientes a la tensión sobre el secundario fueron leídos directamente en el display del osciloscopio digital que posee una apreciación de 0,001 voltios, mientras que los correspondientes a la separación fueron leídos sobre la escala de

un reloj comparador, fijado a la base del sistema y en permanente contacto sobre la sonda, cuya apreciación es de $1\mu\text{m}$.

En cada medición, el valor de tensión leído en el display del osciloscopio digital fluctuaba entre dos valores, debido a que el equipo realiza permanentemente un proceso de digitalización de la señal. Por lo tanto, las tensiones promedio de salida sobre el secundario para cada valor de separación, fueron calculadas entre un total de 36 lecturas.

En la Figura 3-3, se muestra la recta de calibración del sistema, obtenida por regresión lineal sobre siete puntos, ente 0 y $60\mu\text{m}$ de separación.

Para la banda de error ($\pm \Delta V$) correspondiente al valor de la tensión V en cada punto, se tomó el valor de la desviación estándar calculado entre 36 lecturas. Para la banda de error correspondiente al valor de separación en cada punto, se adoptó un error (Δx) de $\pm 1\mu\text{m}$.

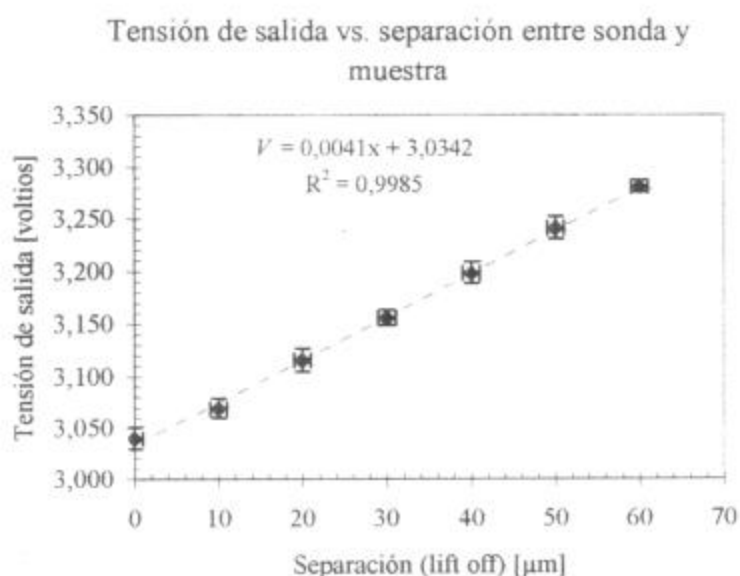


Figura 3-3: recta de calibración del sistema de medición por corrientes inducidas.

Se ve que la recta de ecuación $V = 0.0041X + 3,0342$ ajusta bien con los valores medidos ($R = 0,9985$), y que por lo tanto, puede considerarse que la sonda presenta un comportamiento lineal dentro del rango de separación estudiado.

Medición de espesores de óxido

La medición de espesores por corrientes inducidas es en realidad una medición indirecta, ya que lo que se mide es el valor de la tensión sobre el secundario de la sonda y con este dato se calcula el valor del correspondiente espesor.

Los valores de la tensión V_O y de la pendiente m obtenidos en la calibración fueron los que se usaron para calcular los espesores de óxidos de los patrones.

La ecuación usada para calcular el espesor en micrones fue la siguiente:

$$e_{ci} = \frac{(V_m - V_O)}{m} \quad (3-1)$$

donde: e_{ci} es el espesor de óxido calculado en micrones

V_m [voltios], es el valor de la tensión sobre el secundario (tensión de salida) cuando la sonda está acoplada sobre una muestra con óxido,

$V_O = 3,034$ [voltios], es el valor de la tensión de salida correspondiente a espesor cero obtenido al trazar la recta de calibración.

$m = 0,0041$ [voltios/ μm], es el valor de la pendiente de la recta de calibración.

Las mediciones de V_m fueron tomadas con la sonda apoyada sobre la zona correspondiente al tercio medio de los patrones.

Finalmente, la ecuación con la que se calcularon los espesores en micrones fue:

$$e_{ci} = \frac{(V_m - 3,034)}{0,0041} \quad [\mu\text{m}] \quad (3-2)$$

El error Δe_{ci} correspondiente al espesor calculado e_{ci} fue evaluado propagando errores mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta e_{ci} = \frac{[m(\Delta V_m + \Delta V_O) + (V_m - V_O)\Delta m]}{m^2} \quad [\mu\text{m}] \quad (3-3)$$

Los errores de lectura ΔV_m correspondientes a las tensiones V_m de salida, fueron tomados iguales las desviaciones estándar calculadas entre seis y doce lecturas realizadas sobre los patrones correspondientes, mientras que, para a la tensión V_O , el error adoptado fue $\Delta V_O = 0,011 \mu\text{m}$, que es desviación estándar correspondiente a espesor cero calculado entre las 36 lecturas. Para la pendiente m , el valor del error adoptado correspondiente fue del $\pm 5\%$ del valor de esta, por lo tanto, $\Delta m = 0,0002 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Reemplazando, el error Δe_{ci} en micrones queda:

$$\Delta e_{ci} = \frac{[0,0041 \cdot 2 \cdot (\Delta V_m + 0,011) + (V_m - 3,034) \cdot 0,0002]}{(0,0041)^2} \quad [\mu\text{m}] \quad (3-4)$$

En la tabla 3-1 se muestran los valores de tensión de salida con sus correspondientes errores, y los de espesores de óxido calculados mediante la expresión (3-

2) correspondientes a la cara N°1(lado con número) de los patrones con sus errores correspondientes, calculados mediante la expresión (3-4).

También se dan los valores correspondientes al los espesores máximos y promedios medidos por microscopía óptica en el tercio medio de las muestras con sus correspondientes errores de medición.

Muestra	V de salida V_M [voltios]	Espesor calculado e_{ci} [μm]	Espesor máximo $e_{máx}$ [μm]	Espesor medio e_m [μm]
1 A	$3,067 \pm 0,008$	8 ± 5	$5,7 \pm 0,9$	$4,8 \pm 0,9$
4 A	$3,086 \pm 0,009$	13 ± 6	$10,4 \pm 0,9$	$10,1 \pm 0,9$
3 C	$3,102 \pm 0,008$	15 ± 5	$15,1 \pm 0,9$	$12,8 \pm 0,9$
3 A	$3,133 \pm 0,008$	24 ± 6	$22,7 \pm 0,9$	$20,9 \pm 0,9$
4 C	$3,132 \pm 0,008$	24 ± 6	$22,7 \pm 0,9$	$21,6 \pm 0,9$
3 B	$3,179 \pm 0,009$	35 ± 7	$37,8 \pm 0,9$	$34,4 \pm 0,9$

Tabla 3-1

En la figura 3-4 se hace la comparación entre los valores máximos correspondientes a los espesores medidos por microscopía sobre el tercio medio de los patrones, (en las abscisas) y los valores de espesores obtenidos por corrientes inducidas sobre las mismas zonas, (en las ordenadas).

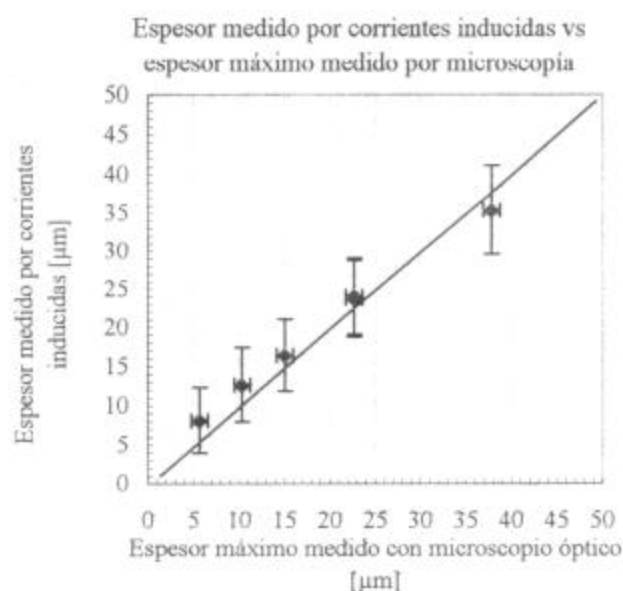


Figura 3-4: Comparación entre valores de espesores de óxidos medidos por corrientes inducidas y espesores máximos medidos por microscopio.

En la figura 3-5, se hace la comparación entre los valores medios correspondientes a los espesores medidos por microscopía (en las abscisas) y los valores de espesores

obtenidos por corrientes inducidas (en las ordenadas), también realizadas ambas sobre el tercio medio de los patrones.

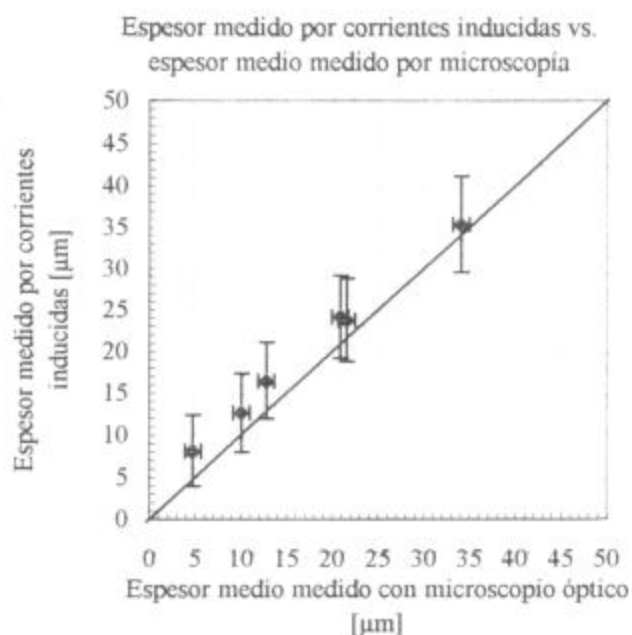


Figura 3-5: comparación entre valores de espesores de óxidos medidos por corrientes inducidas y espesores medios medidos por microscopio.

Observaciones:

Observando la Figura 3-5, se ve que los valores de los espesores de óxidos determinados por corrientes inducidas e_{ci} dados en la tabla 3-1, son, salvo el último, mayores que los valores medios correspondientes medidos por microscopía. Sin embargo, en la Figura 3-4, se puede ver que estos valores, salvo el mayor, se ajustan mejor a los espesores máximos correspondientes medidos por microscopía e_{Max} .

Conclusiones:

Se pudo considerar entonces que el método utilizado permite determinar espesores máximos de capas de óxidos sobre Zircaloy-4 de entre 5 y 38 μm .

También se pudo considerar que la respuesta del sensor fue lineal dentro del rango estudiado como se había observado en ^[3].

Estudio de la influencia del contenido de hidrógeno en Zircaloy-4 sobre la medición de espesores de óxidos mediante corrientes inducidas

Con el fin de determinar si la concentración de hidrógeno incorporado por las muestras durante el proceso de corrosión afecta la resistividad eléctrica del Zircaloy-4, y con ello el valor del espesor de óxido medido por corrientes inducidas, se quitó por pulido la capa de óxido de la cara N°2 de cada muestra, y se midió la tensión de salida de la sonda V_m , al acoplar la sonda sobre esta cara en cada uno de los patrones. El rango de concentraciones de hidrógeno de los patrones ensayados fue de 174 a 1516 ppm en peso.

El ensayo fue realizado con el equipo ajustado en las mismas condiciones en que se midieron los espesores; frecuencia de resonancia $f_0 = 4,9\text{MHz}$, frecuencia de trabajo $f_t = 4,5\text{ MHz}$, tensión de separación cero $V_0 = 3,000$ voltios pico a pico.

Se comprobó, que la tensión de salida fue de 3,000 V p-p en todos los casos e igual a la tensión V_0 de la sonda acoplada sobre el mismo material sin tratamiento de oxidación.

Conclusión

Se pudo concluir que la variación de resistividad eléctrica sobre Zircaloy-4 producida por la incorporación de hidrógeno durante el proceso de corrosión, no es detectada por la sonda a esta frecuencia de trabajo, ya que no hubo variación del valor de la tensión de salida V_m al variar la concentración de hidrógeno del material acoplado a la sonda. Por lo tanto, la concentración de hidrógeno incorporado no interfiere en la determinación de espesores de óxido, dentro del rango de concentraciones de hidrógeno y espesores de óxido estudiados. Esto confirma que la sonda tipo e/r empleada posee alta sensibilidad para detectar espesores de material no conductor sobre conductor y baja sensibilidad para detectar variaciones de resistividad eléctrica en el material a ensayar.

Capítulo 4: Dispositivos para medir variaciones de resistividad eléctrica en materiales no magnéticos.

El hidrógeno incorporado durante el proceso de corrosión del Zircaloy-4 precipita mayoritariamente en forma de hidruros de circonio sub estequiométrico (ZrH_{2-x}).

De acuerdo con el diagrama binario Zr-H ^[13] que se muestra en la figura 4-1, nuestras muestras caen dentro del campo eutectoide [α (hcp) + δ (fcc) + γ (bct)] con una composición hipoeutectoide.

Según ^[14] la resistividad eléctrica de un material eutectoide es una función lineal de las fracciones volumétricas de ambas fases, ($\rho_e = \rho_\alpha \cdot V_\alpha + \rho_\beta \cdot V_\beta$). Ver figura 4-2.

Basándonos en esto, y con el fin de detectar los cambios en la resistividad eléctrica del Zircaloy-4 causada por la incorporación de hidrógeno durante el proceso de corrosión en autoclave, se diseñó y ensayó un dispositivo capaz de detectar diferencias entre la resistividad eléctrica de una muestra tomada como patrón y otra que se quiere comparar.

Con esto se intentó medir la resistividad del material en función de la duración del tratamiento de corrosión a que es sometido, y estudiar su efecto sobre las mediciones del espesor de la capa de óxido.

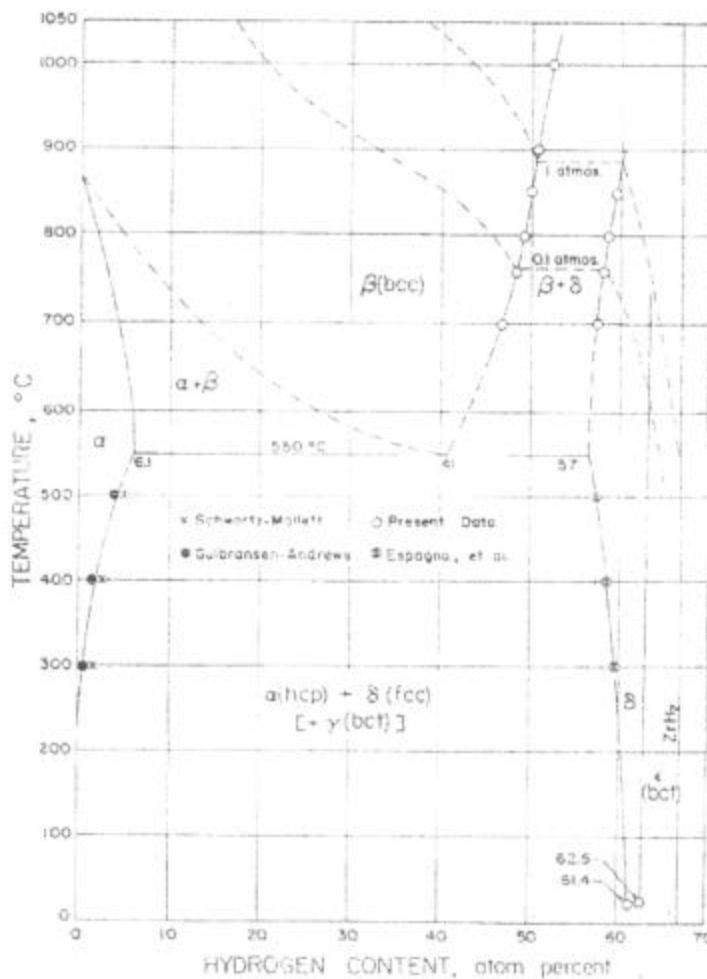


Figura 4-1: diagrama de fases del sistema Zr-H ^[13]

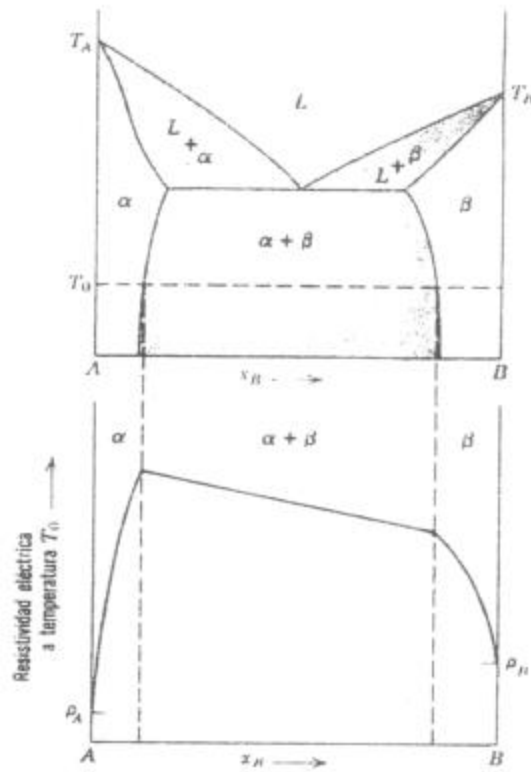


Figura 4-2. Resistividad eléctrica en función de la composición en un sistema de aleación eutéctica binaria.

Principio de funcionamiento

Se construyó un sistema de corrientes inducidas de tipo puente ^[15], cuyo principio de funcionamiento se basa en la comparación entre la caída de tensión producida sobre una bobina acoplada a la muestra y la caída de tensión producida sobre otra bobina similar a la primera acoplada sobre un patrón cuya resistividad eléctrica es conocida. Estas dos bobinas se encuentran conectadas formando parte de un puente como el que se ve en la figura 4-3.

El generador G alimenta a través de los puntos A y D, al puente formado por las bobinas S1, S2 (de idénticas características) y las resistencias R1 y R2 con una tensión alterna de frecuencia y amplitud convenientes

Las resistencias R1 y R2 son en principio del mismo orden. La resistencia R2 es de valor variable, de manera de poder lograr el equilibrio del puente ajustando su valor cuando se acoplan sobre cada una de las bobinas muestras de igual resistividad eléctrica, o directamente no hay ningún material acoplado sobre las bobinas. En este caso la diferencia de potencial entre los puntos B y C leída sobre el instrumento V debe ser cero.

Una vez logrado el equilibrio del puente, sobre la bobina S1 se acopla una muestra patrón de resistividad conocida y sobre la bobina S2 otra muestra cuya resistividad eléctrica se quiere comparar y si existe una diferencia entre las resistividades del patrón y la muestra, también existirán diferencias entre las corrientes inducidas sobre el patrón y la muestra respectivamente. La diferencia entre dichas corrientes inducidas produce una

diferencia entre las caídas de tensión sobre las bobinas S1 y S2. Esta diferencia de tensión es medida con el instrumento V y su valor es una función de la diferencia entre las resistividades eléctricas de patrón y muestras respectivamente.

Como las diferencias de resistividades que se necesitaban detectar eran pequeñas, las diferencias entre las caídas de tensión sobre las bobinas S1 y S2 serían también pequeñas como para ser medidas directamente con el instrumento V. Es por esto que se pensó en colocar un circuito amplificador diferencial entre el puente y el instrumento de medición como se ve en forma esquemática en la figura 4-4.

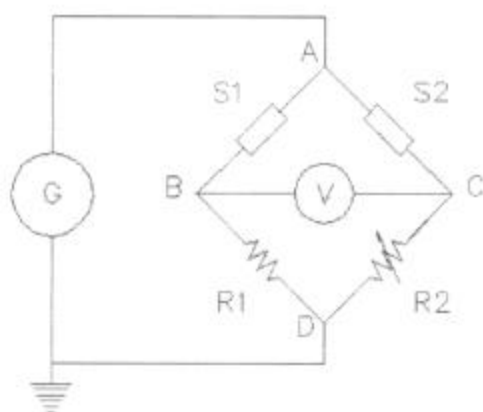


Figura 4-3

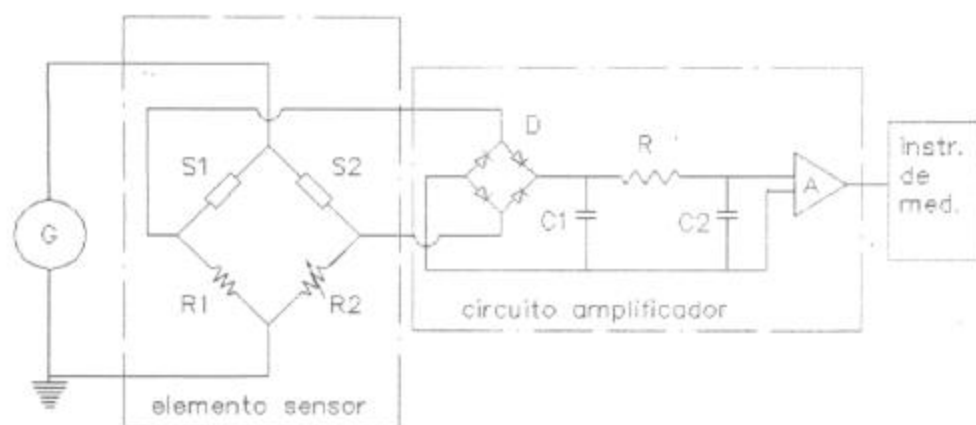


Figura 4-4

Construcción de bobinas

Se construyeron tres tipos de bobinas para confeccionar las sondas. Los bobinados de las mismas fueron realizados sobre carretes de grillón. De cada modelo se construyeron 4 bobinas.

En la tabla 4-1 se muestran las características constructivas de las bobinas y de los carretes

Bobina Tipo	Número de vueltas N	Diámetro interior de la bobina Φ_i [mm]	Altura de la bobina l [mm]	Diámetro exterior del carrete Φ_e [mm]	Altura del carrete H [mm]	Diámetro del alambre Φ_a [mm]
I	60	3	1,5	6	3,5	0,12
II	40	7	1,5	10	3,5	0,12
III	100	7	1,5	10	3,5	0,12

Tabla 4-1

Medición del coeficiente de autoinducción L de las bobinas

Para medir el coeficiente de autoinducción L de las bobinas se construyó un circuito como el representado en la figura 4-5.

Conociendo el valor de la resistencia R_l y el de la resistencia interna de la bobina R_i , (en ohm) y midiendo los valores de las tensiones V_1 y V_2 (en voltios) para cada frecuencia de alimentación f (en hertz), es posible calcular el valor de la reactancia inductiva X_l (en ohm) de la bobina para cada frecuencia, y por lo tanto el valor del coeficiente de autoinducción L (en henrios) de la misma.

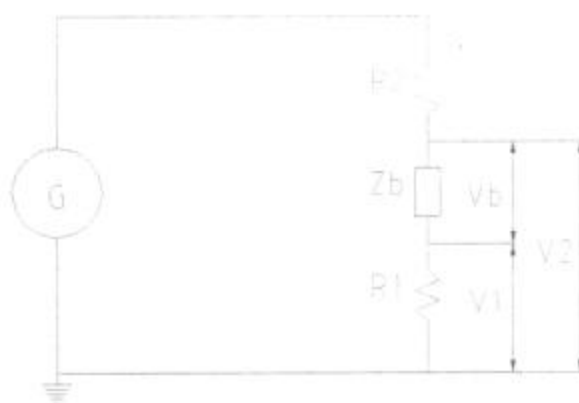


Figura 4-5

El circuito fue alimentado por un generador de tensión alterna sinusoidal (HP 33120 A 15 MHz) que permitía fijar la tensión y la frecuencia de alimentación deseada.

La tensión de alimentación, fue ajustada para cada frecuencia de manera que la caída de tensión sobre la resistencia R_l y por lo tanto la corriente se mantengan constantes.

Para las bobinas de 40 y 60 espiras, la caída de tensión elegida fue de 2 voltios pico a pico, mientras que para las de 100 espiras fue de 0,5 voltios pico a pico.

La corriente I (en amperios) fue entonces:

$$I = \frac{V_1}{R_l} \quad (4-1)$$

Siendo V_1 la tensión en voltios sobre la resistencia y R_l el valor de ésta en ohm.

El módulo de la impedancia Z [ohm], formada por resistencia R_l en serie con la bobina se calculó para cada frecuencia haciendo:

$$Z = \frac{V_2}{I} \quad (4-2)$$

Donde V_2 es la caída de tensión en voltios producida por la resistencia R_l en serie con la bobina e I es la corriente en amperios calculada en (4-1).

Por otro lado, la impedancia Z expresada en complejos es:

$$Z = [(R_l + R_i) + j(X_l - X_c)] \quad (4-3)$$

Donde: Z es la impedancia compleja,

R_i es la resistencia interna de la bobina,

X_l es la reactancia inductiva de la bobina,

X_c es la reactancia capacitiva de la bobina asociada a capacidades parásitas de la misma.

En la tabla 4-2 se dan los valores de resistencia interna R_i en ohm de cada una de las bobinas.

Bobina Tipo	Resistencia interna R_i [ohm] de cada bobina			
	Bobina N°1	Bobina N°2	Bobina N°3	Bobina N°4
I	1,25	1,25	1,35	1,45
II	1,5	1,7	1,65	1,95
III	4,1	4,2	4	4,2

Tabla 4-2

Por ser muy pequeño el valor de la reactancia capacitiva (X_c) frente al valor de la reactancia inductiva (X_l), se la pudo despreciar para el cálculo.

La ecuación (4-3) de la impedancia quedó:

$$Z = [(R_1 + R_l) + j X_l] \quad (4-4)$$

El módulo de la misma se calculó entonces, haciendo:

$$Z = \sqrt{(R_1 + R_l)^2 + X_l^2} \quad (4-5)$$

De la anterior se despejó entonces el valor de la reactancia inductiva X_l

$$X_l = \sqrt{Z^2 - (R_1 + R_l)^2} \quad (4-6)$$

Finalmente, la inductancia L en henrios fue:

$$L = \frac{X_l}{(2 \times \pi \times f)} \quad (4-7)$$

donde f es la frecuencia en Hz.

Por ser, la inductancia L función de las características geométricas de las bobinas ($L = k_l \cdot N^2 \cdot A/l$), es independiente de la frecuencia (k_l ; es un factor geométrico, N ; es el número de vueltas, A ; es el área y l ; es la altura de la bobina).

Por otro lado, en la ecuación (4-7), por ser, el valor de X_l linealmente dependiente de la frecuencia, el valor de L calculado resulta independiente de la frecuencia.

Lo anterior es válido dentro de un rango de frecuencias en que las capacidades parásitas de las bobinas, debidas a la separación entre espiras de las mismas, pueden despreciarse. A frecuencias más altas, el efecto de estas capacidades comienza a hacerse importante y aparece el fenómeno de resonancia, dentro del cual la reactancia inductiva de la bobina deja de ser función lineal de la frecuencia. En esta zona el cálculo de L mediante la fórmula (4-7) no es válido.

El dispositivo descrito en las figuras 4-3 y 4-4 fue pensado para trabajar lejos de la frecuencia de resonancia del sistema. Dentro de este rango de frecuencias fueron calculados los valores de X_l y el valor de la constante L .

En la tabla 4-3 se dan los valores de la inductancia L [μ Hr] con su correspondiente error, de la resistencia R_l [ohm] y de la corriente I [A] para cada tipo de bobinas ensayadas.

Las mediciones fueron realizadas en un rango de 200 a 2000 kHz para las bobinas tipo I y II y de entre 500 y 2500 kHz para las del tipo III.

Bobina Tipo	Coeficiente de autoinducción L [μ Henry]				R_l [ohm]	I [A]
	Bobina N°1	Bobina N°2	Bobina N°3	Bobina N°4		
I	15,6 \pm 0,5	15,2 \pm 0,5	14,7 \pm 0,8	15,9 \pm 0,5	25,2	0,079
II	17,9 \pm 0,4	18,4 \pm 0,4	19,1 \pm 0,4	18,5 \pm 0,4	25,2	0,079
III	108 \pm 2	101 \pm 2	101 \pm 2	101 \pm 2	175,2	0,003

Tabla 4-3

Los errores correspondientes a los valores de L son las desviaciones estándar calculadas dentro de los rangos de frecuencias elegidos.

Sensibilidad al acoplamiento de las bobinas tipo III con materiales de diferentes valores de resistividad eléctrica

Para este ensayo se armó un circuito como el de la figura 4-6 en el que se conectaron en serie la bobina N°4 ($N = 100$, $L = 101 \mu\text{Hr}$) con una resistencia R de 1000 ohm.

Se midieron y compararon las caídas de tensión producidas sobre una resistencia conectada en serie con la bobina, cuando esta última era acoplada sobre materiales de diferentes resistividades eléctricas. Las diferencias entre los valores de tensión medidos sobre la resistencia de debían a cambios en la corriente I en el circuito, provocados por variaciones en la impedancia de la bobina.

Ajustando el generador de alterna para alimentar al circuito mediante una tensión de 6 voltios pico a pico y una frecuencia de 2500 kHz se midió la caída de tensión sobre la resistencia cuando la bobina era acoplada sobre materiales de diferentes resistividades eléctricas.

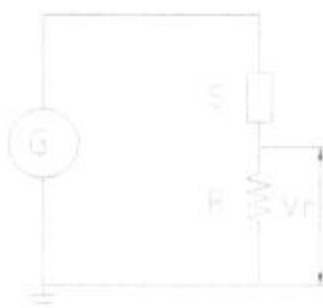


Figura 4-6

Los materiales utilizados fueron cinco patrones de resistividad (Zetec), utilizados para calibrar equipos de corrientes inducidas.

En la tabla 4-4 se dan las características eléctricas de los patrones de resistividad y los valores de las tensiones V_r en voltios medidas sobre la resistencia de 1000 ohm con la bobina acoplada sobre cada patrón.

Patrón N°	Conductividad [IACS %]	Resistividad [$\mu\Omega \text{ cm}$]	Tensión sobre R [voltios]
1	100,57	1,71	4,000
2	29,91	5,75	3,969
3	9,296	18,50	3,938
4	3,502	49,11	3,906
5	0,953	180,48	3,812

Tabla 4-4

Luego se midió la tensión sobre la resistencia acoplado sobre la bobina una muestra de Zircaloy-4 siendo el valor de la misma de 3,890 voltios.

Observando en la tabla 4-4 los valores de tensiones medidas y comparándolos con el valor de la tensión correspondiente al Zircaloy-4, se vio que esta última quedaba comprendida entre las tensiones correspondientes a los patrones 4 y 5. Por lo tanto, la resistividad eléctrica del Zircaloy-4 también debía caer entre las de los patrones 4 y 5, lo cual coincidió con lo esperado, ya que la resistividad eléctrica del mismo es del orden de $70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Construcción de la sonda puente

Para la construcción de la sonda puente, se eligieron dos bobinas del tercer grupo (la N°2 y N°3) por tener estas mayores reactancias inductivas y presentar además una caída de tensión mayor que las de los otros grupos cuando se las acoplaba a un material conductor.

Con estas dos bobinas, y dos resistencias se armó un puente como el de la figura 4-3. El valor de la resistencia R1 es de 1200 ohm. La resistencia R2, está compuesta por dos resistencias conectadas en serie, una de 1000 ohm de valor fijo y una resistencia variable cuyo valor se puede ajustar entre 0 y 400 ohm, de modo de poder equilibrar el puente antes de cada medición, o cuando no hay ningún material acoplado a las bobinas.

Todo el conjunto, una vez armado y probado, fue incluido en resina epoxi (Araldit D), para darle rigidez al conjunto. Las bobinas se dispusieron de manera que quedaran sobre el mismo plano de apoyo, con sus ejes paralelos y perpendiculares a éste. Finalmente el plano de apoyo de la sonda fue mecanizado de modo de lograr la planicidad necesaria para eliminar errores de medición debidos a un mal acoplamiento ente el sensor y el material a examinar.

Evaluación de diferencias en la resistividad eléctrica del Zircaloy-4 causada por la incorporación de hidrógeno durante el proceso de corrosión en autoclave

Empleando la sonda puente, se intentó medir la variación en la resistividad eléctrica del Zircaloy-4 producida por la incorporación de hidrógeno durante el proceso de corrosión en los patrones de óxido. Para ello se comparó la caída de tensión sobre una de las resistencias del puente, al acoplar sobre la bobina de la misma rama, la cara N°2 (desprovista de óxido) de los patrones de óxido con la caída de tensión producida al acoplar una muestra de Zircaloy-4 sin tratamiento de corrosión.

Las concentraciones de hidrógeno de los patrones estaban comprendidas entre 174 y 1516 ppm en peso, como se vio en la tabla 2-2 del capítulo 2.

Se realizaron mediciones a distintas frecuencias de alimentación, entre 200 y 2500 kHz, y en ningún caso se encontró diferencias entre las caídas de tensión producidas al acoplar la bobina sobre la cara N° 2 de los patrones de óxido y la producida al acoplarla a la muestra de Zircaloy-4 sin tratamiento de corrosión.

Lo anterior demuestra que las variaciones de resistividad eléctrica causada por la incorporación de hidrógeno en el Zircaloy-4, dentro del rango de concentraciones estudiados estaban por debajo de la sensibilidad de la sonda a esas frecuencias de trabajo.

Se realizaron nuevas mediciones sobre las mismas muestras, empleando un equipo de corrientes inducidas ect.MAD 8D basado en PC. En este caso, el rango de frecuencias de alimentación empleado fue de 90 kHz a 180 kHz.

Este equipo presenta los resultados en una pantalla de TRC con memoria. Permite además realizar mediciones utilizando simultáneamente cuatro frecuencias de alimentación diferente, presentando en este caso, la pantalla dividida en cuatro cuadrantes (uno por canal).

Las indicaciones presentadas sobre la pantalla corresponden a variaciones del vector impedancia de la sonda, representado en su plano complejo.

Se utilizó una sonda tipo palpador. Manteniendo constante todos los parámetros del equipo y acoplando totalmente la sonda sobre cada uno de los materiales a ensayar, resulta que la impedancia de la sonda acoplada es función solamente de la resistividad eléctrica del material.

En la tabla 4-5 se dan los valores de concentración de hidrógeno medido en las muestras, en ppm en peso y en %atómico. El contenido atómico se calculó considerando que la composición en peso del Zircaloy-4 es de: (Sn; 1,51%, Fe; 0,21%, Cr; 0,12%, O; 0,11% y Zr; 98,05%)

Muestra	Concentración de hidrógeno [ppm en peso]	Concentración de hidrógeno [% atómico]
1A	174 ± 17	1,6 ± 0,2
4A	429 ± 43	3,8 ± 0,4
3C	565 ± 56	4,9 ± 0,5
3A	831 ± 83	7,0 ± 0,7
4C	870 ± 87	7,3 ± 0,7
3B	1516 ± 152	12,1 ± 1

Tabla 4-5

En las figuras 4-7 y 4-8 se dan los resultados de las mediciones realizadas. El extremo izquierdo de las curvas corresponde a la impedancia de la sonda en el aire, mientras que el extremo derecho corresponde a la impedancia de la sonda acoplada sobre los materiales ensayados.

En la figura 4-7 (A, B, C y D) se representan los puntos correspondientes a las resistividades eléctricas de las muestras de Zircaloy-4 con diferentes concentraciones en peso de hidrógeno (4A, 4C, 3B, y Zircaloy-4 sin tratamiento) y de los patrones de resistividad N°4 (49,11μΩ.cm) y N°5 (180,48 μΩ.cm). Se emplearon 4 frecuencias de alimentación diferentes, siendo las mismas de: 180 kHz para el canal 1; 90 kHz para el canal 2; 160 kHz para el canal 3 y de 100 kHz para el canal 4.

En la figura 4-8 (A, B, C y D) se representan los puntos correspondientes a las resistividades eléctricas de las muestras: 1A, 4C, 3B y a las de los patrones de resistividad N°4 y N°5. Las frecuencias de alimentación empleadas fueron las mismas que las empleadas en la figura 4-7, pero se ajustó el equipo con una ganancia menor.

En las figuras 4-7 y 4-8 se ve que la resistividad eléctrica es mayor en las muestras que contienen una mayor cantidad de cantidad de hidrógeno incorporado, ya que a estas

les corresponden puntos o lugares de mayor resistividad eléctrica sobre las gráficas del plano de impedancia ^[16]

También se observa que la resolución del equipo (dentro del rango de frecuencias utilizado) es mayor al usar frecuencias más bajas, ya que las curvas correspondientes a los canales 2 y 4 aparecen más separadas que las correspondientes a los canales 1 y 3.

En las figuras 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12 se observan las microfotografías ópticas tomadas en la zona de material inmediato a la capa de óxido de las muestras ensayadas. Se puede apreciar el incremento en la densidad de hidruros precipitados con el incremento del contenido de hidrógeno en las muestras.

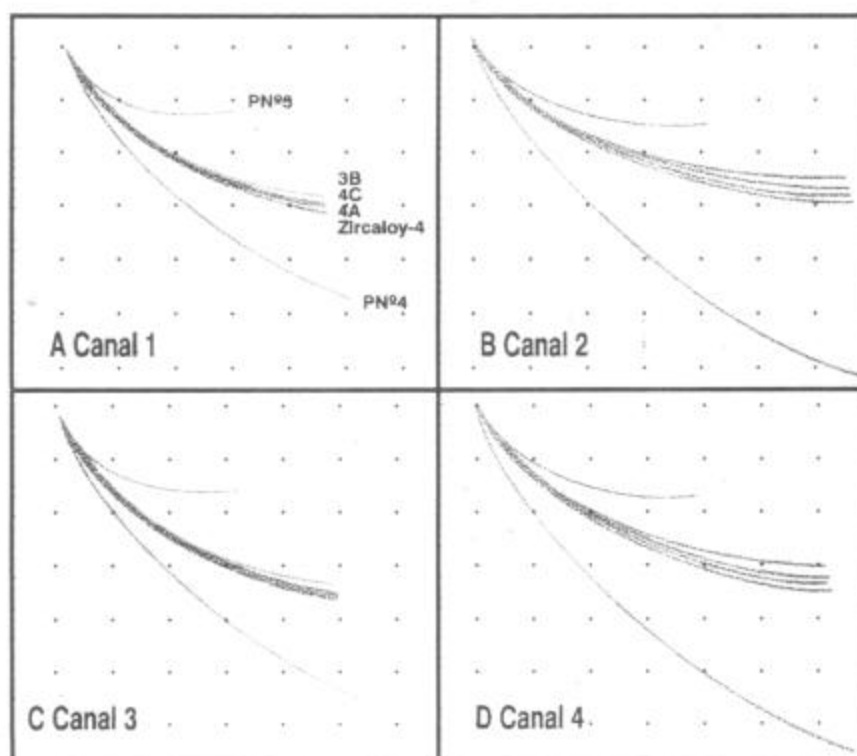


Figura 4-7: Evaluación de resistividad eléctrica (muestras 3B, 4C, 4A, patrón N°5; 180,48[$\mu\Omega$.cm], patrón N°4; 49,11[$\mu\Omega$.cm] y Zircaloy-4; 70[$\mu\Omega$.cm]). Escala horizontal: 0,5 V/div. Escala vertical: 0,25 V/div. Ganancia: 40. Frecuencias: canalN°1; 180 kHz, canal N°2; 90KHz, canal N°3; 160 kHz y canal N°4; 100 kHz.

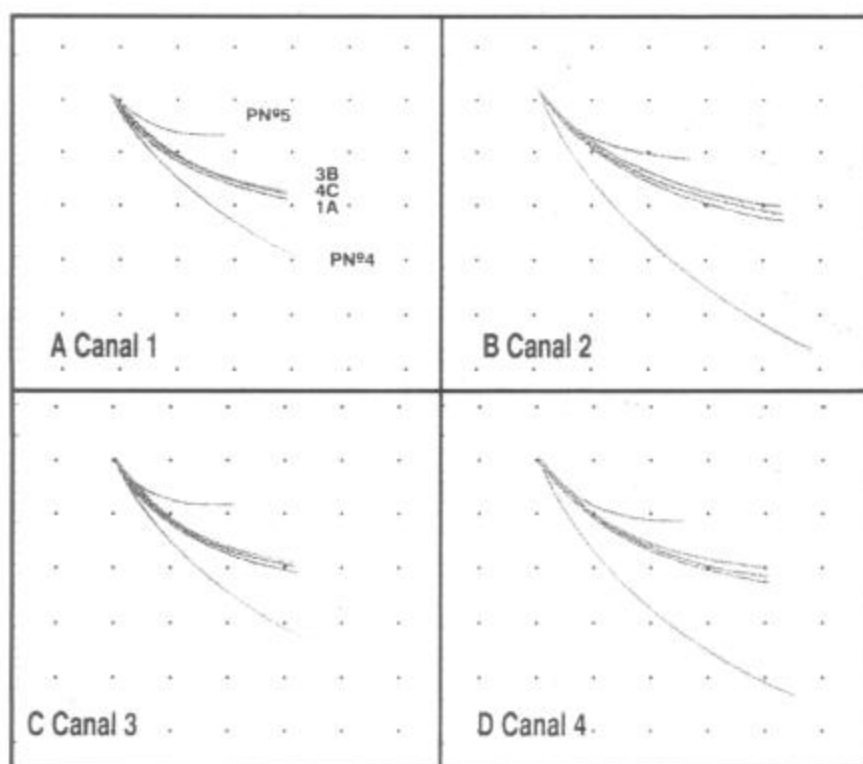


Figura 4-8: evaluación de resistividad eléctrica (muestras 3B, 4C, 1A, patrón N°5; 180,48[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$] y patrón N°4; 49,11[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]). Escala horizontal: 0,5 V/div. Escala vertical: 0,25 V/div. Ganancia: 25. Frecuencias: canalN°1; 180 kHz, canal N°2; 90KHz, canal N°3; 160 kHz y canal N°4; 100 kHz.

Observación:

Mientras que, las frecuencias empleadas en los ensayos realizados con el equipo ect.MAD 8D, fueron menores (90 a 180 kHz) que las que se emplearon al comprobar la sensibilidad al acoplamiento de las bobinas tipo III (2500kHz), las diferencias de tensión ente los puntos correspondientes a los patrones N°4 y N°5 en figuras 7 y 8 fueron muy superiores (1 a 2 voltios) a las obtenidas empleando la sonda tipo III (0,094 voltios) mostradas en tabla 4-4.

Mucho mayor es la diferencia entre los resultados obtenidos con la sonda puente y los obtenidos con el equipo etc.MAD 8D. Mientras que con la primera no se pudo resolver diferencias de resistividad entre las muestras con diferentes concentraciones de hidrógeno, con el segundo se pudo ver además, que la resistividad eléctrica del Zircaloy-4 crece con la cantidad de hidrógeno incorporado, dentro del rango de concentraciones ensayadas. Lo anterior refleja que fue mayor la resolución para detectar diferencias de resistividad eléctrica lograda con el equipo corrientes inducidas ect.MAD 8D frente a la conseguida con las sondas.

A bajas frecuencias, el método de corrientes inducidas resulta más sensible a variaciones en las características electromagnéticas del material que a frecuencias altas, entre otros motivos, porque la profundidad de penetración standard $\delta = \sqrt{2/(\omega\mu\sigma)}$, en el primer caso es mucho mayor que en el segundo. La señal, entonces, a frecuencias bajas,

puede "interrogar" al material, mientras que a frecuencias altas el volumen del material conductor donde se inducen corrientes es muy pequeño. Otra interpretación de esto tiene que ver con el valor del argumento de las funciones de Bessel y exponenciales que intervienen en el modelo electromagnético de un ensayo por corrientes inducidas; $ka = a\sqrt{\omega\mu\sigma}$, donde a es el radio de la sonda, $\omega = 2\pi f$, μ es la permeabilidad magnética y σ la conductividad eléctrica. Cuanto más alto el valor de ka , o de su cuadrado, el parámetro característico que definen Dodd y Deeds, menos sensible es la función solución ^[15, 16] a variaciones de estas cantidades y más sensible es a variaciones de la distancia sonda-material.



Figura 4-9:
Muestra 1A.
Material inmediato al óxido.
174 ppm en peso de hidrógeno.

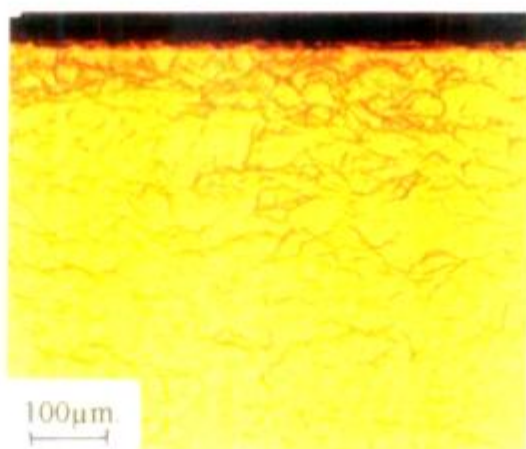


Figura 4-10:
Muestra 4A.
Material inmediato al óxido.
429 ppm en peso de hidrógeno.

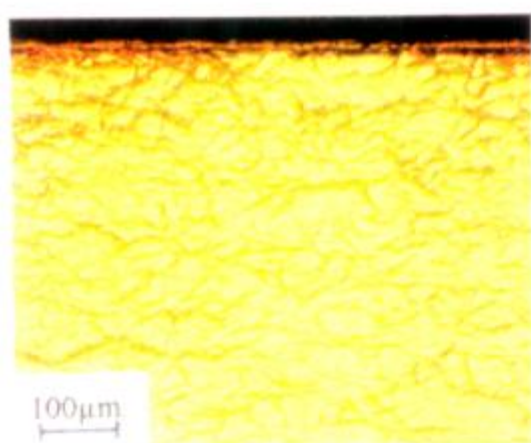


Figura 4-11:
Muestra 4C.
Material inmediato al óxido.
870 ppm en peso de hidrógeno.

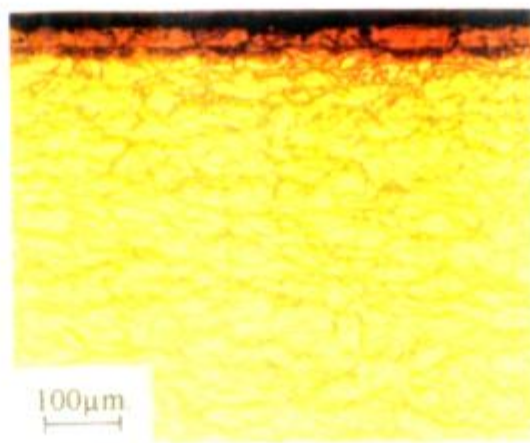


Figura 4-12:
Muestra 3B.
Material inmediato al óxido.
1516 ppm en peso de hidrógeno.

CONCLUSIONES:

1. Del microanálisis cuantitativo realizado se concluye que el oxígeno no difunde más de $2\ \mu\text{m}$ más allá de la interfase óxido / metal, cualquiera sea el tiempo de tratamiento o el espesor de óxido formado, bajo las condiciones de oxidación empleadas en este ensayo.
Por ser esta zona de $2\ \mu\text{m}$ de espesor igual para todos los espesores de óxido, y además, muy pequeña si se la compara con la profundidad de penetración estandar de las corrientes inducidas en Zircaloy-4, que es aproximadamente de $200\ \mu\text{m}$ a una frecuencia de trabajo del orden de los 4 MHz, su influencia en la determinación de espesores por corrientes inducidas es imperceptible.
2. La composición del óxido se mantiene en todo su espesor en una relación casi estequiométrica (O, 66,6 %at. y Zr, 33,3 %at.).
3. La distribución del estaño es uniforme, tanto dentro del metal, como dentro del óxido, aunque en este la concentración es mucho menor que en el metal base. Por lo tanto puede concluirse que no hay difusión del mismo hacia uno u otro lado durante el tratamiento de corrosión.
4. La velocidad de corrosión alcanzada por las muestras durante los tratamientos fue de entre $0,85$ y $2,03\ \text{mg}/\text{dm}^2\cdot\text{h}$
5. Existe un buen acuerdo entre los valores de espesores de óxido obtenidos por pesadas y los valores medios medidos por microscopía.
6. De la comparación entre los espesores de óxido medios y máximos medidos por microscopía sobre el tercio medio de las muestras, se puede concluir que las diferencias entre ambos valores es del orden del 10% del valor del espesor medio.
7. Se puede considerar que este método resulta apropiado para preparar patrones de óxido de espesor controlado.
8. El sistema que se desarrolló y utilizó para medir espesores de óxido por corrientes inducidas posee una respuesta lineal versus distancia dentro de un rango que contiene al que comprende los valores de espesores de óxido medidos.
9. Existe un buen acuerdo entre los valores de espesores de óxido medidos por corrientes inducidas y los valores de espesores de óxido máximos medidos por microscopía.
10. El error en la medición de espesor de óxido por corrientes inducidas (medición indirecta), es mayor que el error en ese espesor medido por microscopía.
11. A una frecuencia de 4,5MHz, no se detectó variación en la señal de salida debida a la concentración de hidrógeno en el material base.

12. A frecuencias del orden de 100 kHz es posible detectar variaciones de contenido de hidrógeno en Zircaloy-4, a partir de su efecto sobre la resistividad.

CONCLUSIONES GENERALES

1. Es posible medir espesores de óxido sobre Zircaloy-4 en un rango de 5 a 40 μm por corrientes inducidas a frecuencias de 4,5 MHz.
2. Las mediciones por corrientes inducidas realizadas en esas condiciones representan una cota superior del espesor de la capa de óxido y son independientes del contenido de hidrógeno en el material base.
3. Ha sido posible detectar variaciones en el contenido de hidrógeno en las muestras en el rango de 174-1516 ppm en peso o 1,6-12,1 % atómico a frecuencias del orden de 100 kHz.

Las tareas sugeridas a realizar en trabajos futuros comprenderían:

1. Realizar trabajos sobre la evaluación cuantitativa del contenido de hidrógeno por corrientes inducidas.
2. Construir un dispositivo para realizar mediciones de espesores en campo.
3. Encontrar algún modelo electromagnético que ajuste a los resultados experimentales y que permita resolver el problema inverso, es decir que a partir de mediciones de la impedancia de la sonda en contacto con el material se pueda obtener en forma teórica la propiedad que se desea evaluar. Por ejemplo en este caso la resistividad eléctrica de la muestra y a partir de ella la cantidad de fase hidruro presente.

APENDICE 1: DATOS OBTENIDOS POR MICROANÁLISIS

En este apéndice se presentan las curvas de concentración atómica de Zr y O y de Sn, Fe y Cr en función de la profundidad dentro de las muestras, del material preparado por Bordoni y otros [4]. Dada la gran diferencia de concentración entre Zr y O y los aleantes, se han hecho gráficos separados con distinta escala de ordenadas. En todos los casos el primer punto analizado se encuentra próximo al borde del óxido en la cara interna del anillo.

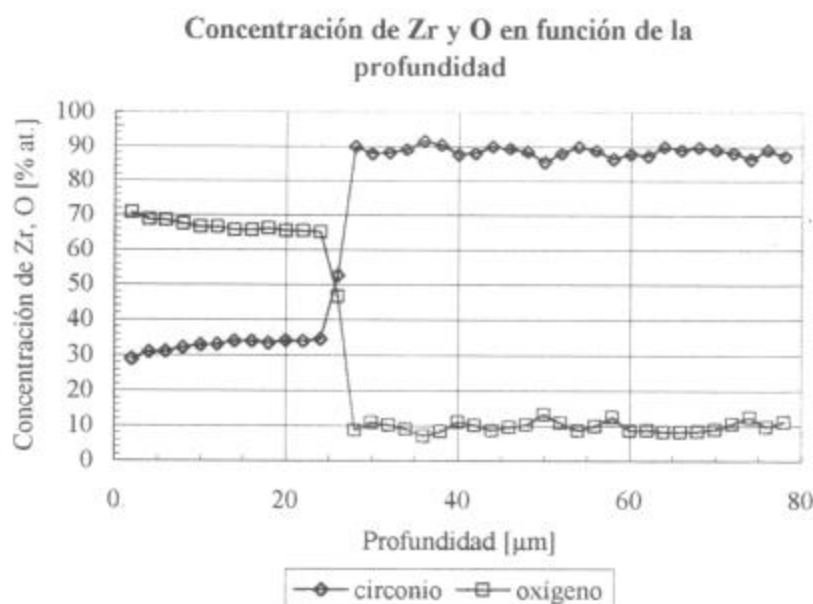


Figura N° 1: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm

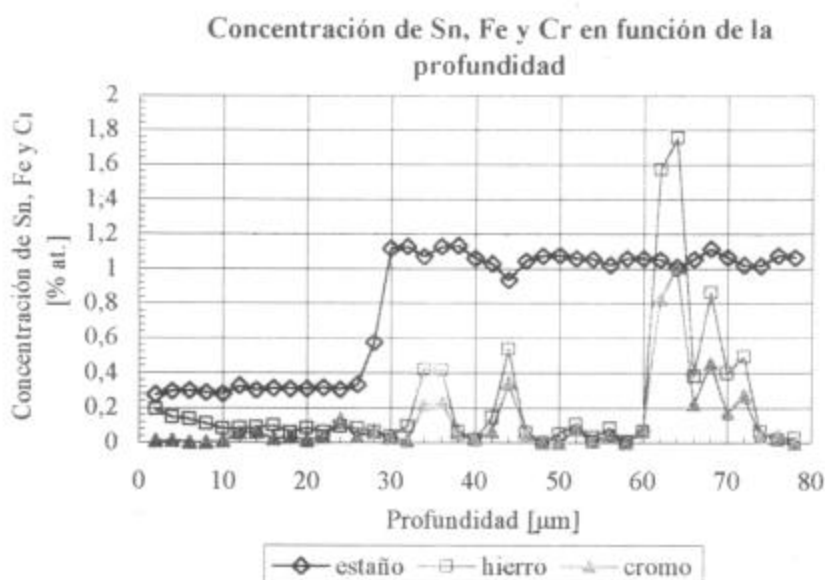


Figura N° 2: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm

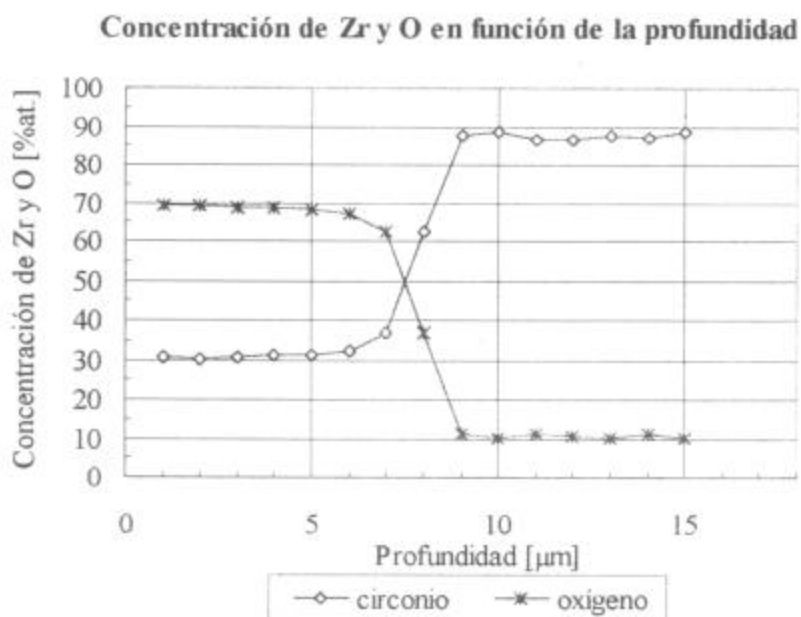


Figura N°3: Muestra 33-3, espesor medio de óxido en cara interna 9,7 μm .

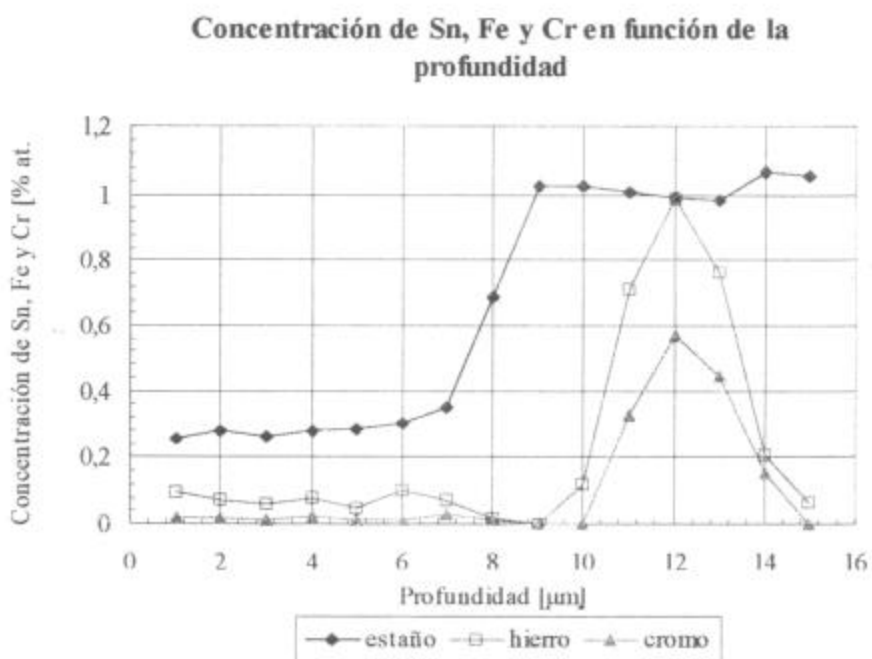


Figura N°4: Muestra 33-3, espesor medio de óxido en cara interna 9,9 μm .

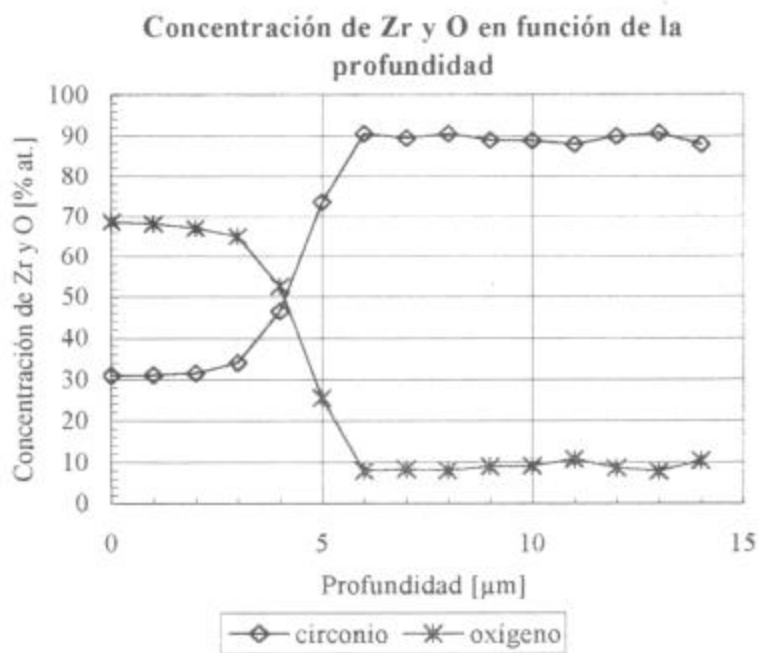


Figura N°5: Muestra 32-1, espesor medio de óxido en cara interna 15,2 μm . Primer punto cerca de la interfase óxido / metal.

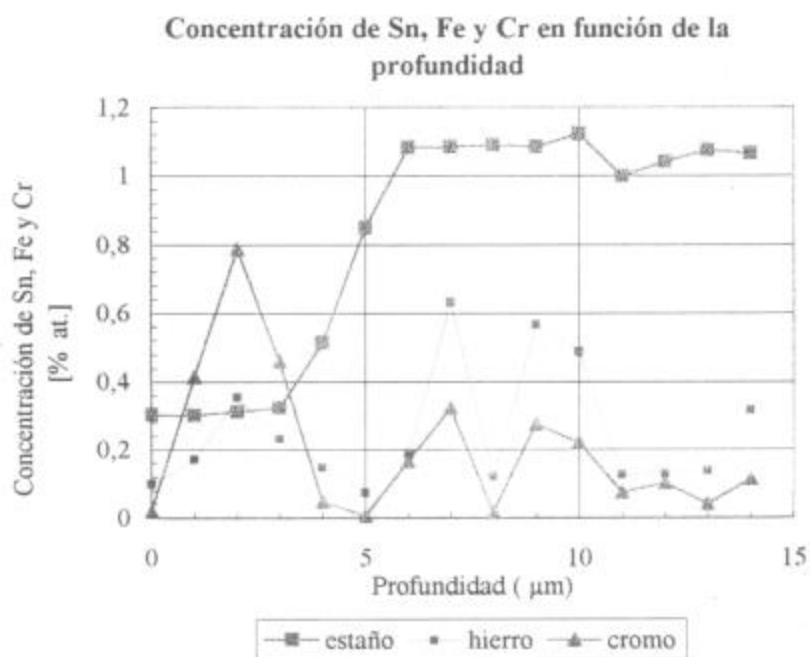


Figura N°6: Muestra 32-1, espesor medio de óxido en cara interna 15,2 μm . Primer punto cerca de la interfase óxido / metal.

Concentración de Zr y O en función de la profundidad

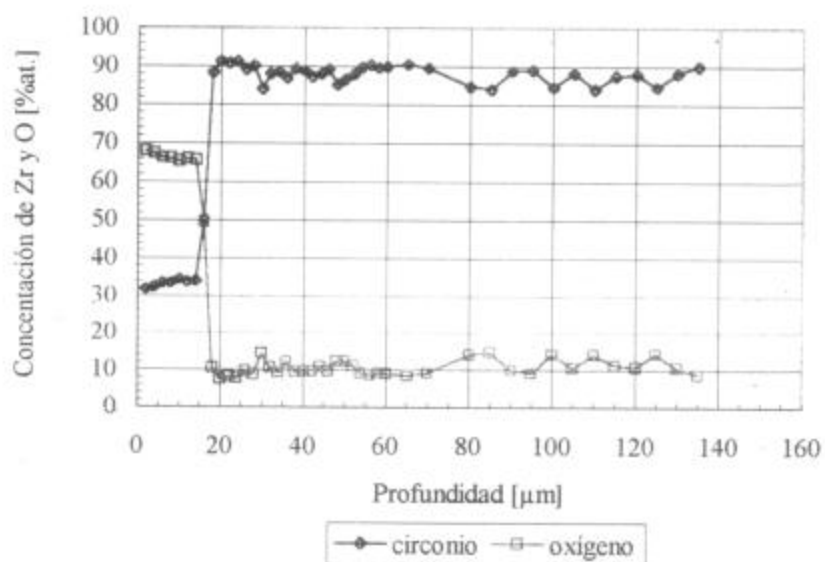


Figura N°7: Muestra 30-4, espesor medio de óxido en cara interna 18,3 μm.

Concentración de Sn, Fe y Cr en función de la profundidad

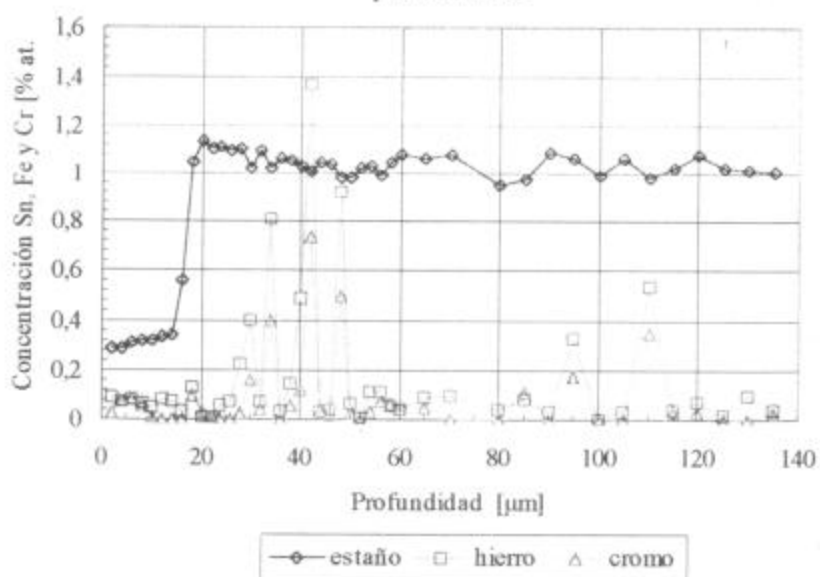


Figura N°8: Muestra 30-4, espesor medio de óxido en cara interna 18,3 μm.

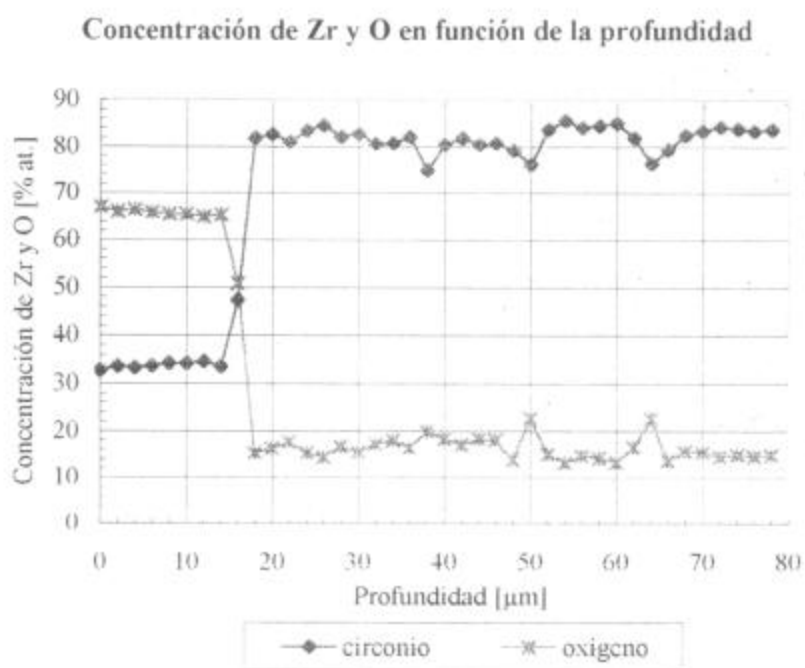


Figura N°9: Muestra 31-4, espesor medio de óxido en cara interna 22,6 μm.

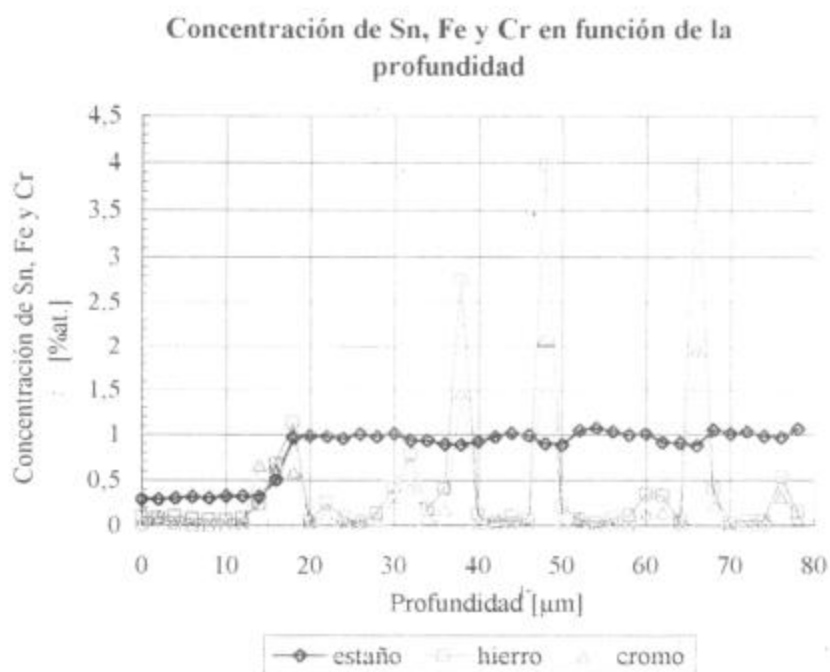


Figura N°10: Muestra 31-4, espesor medio de óxido en cara interna 22,6 μm.

APÉNDICE II: CONCENTRACIONES CORREGIDAS POR PELÍCULA DE ÓXIDO

En este capítulo se presentan las concentraciones atómicas obtenidas, corrigiendo los resultados del microanálisis realizado sobre las muestras presentados en el apéndice 1. No se consideró el estaño. La corrección se realizó considerando que las muestras están recubiertas por una película de óxido de 6,5 a 9 nm de espesor.

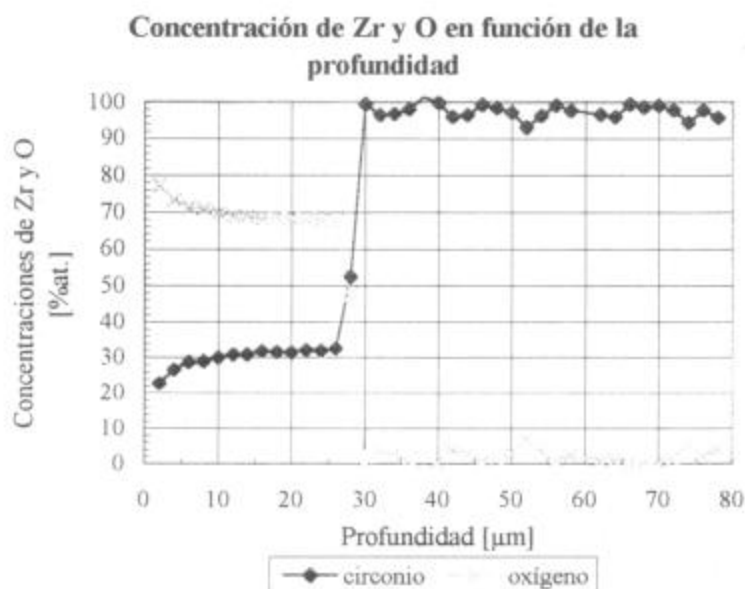


Figura N^o1: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 6,5 nm.

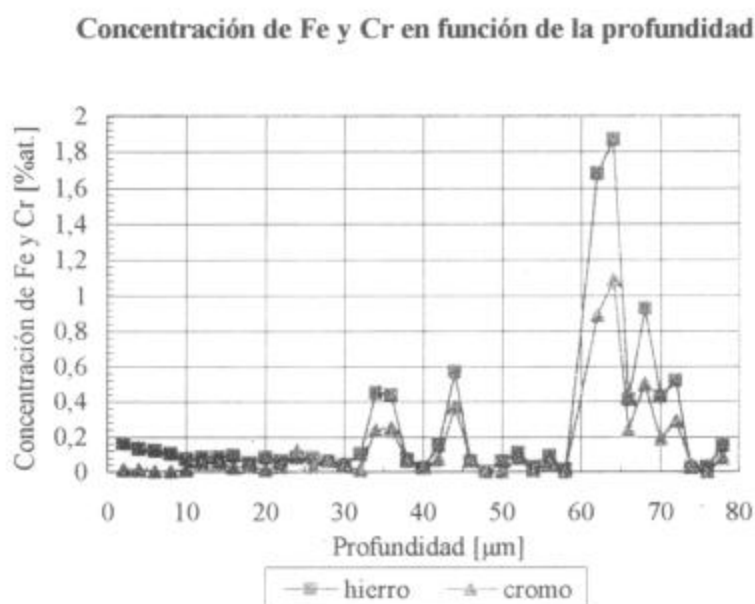


Figura N^o2: Muestra 34-2, espesor medio de óxido en cara interna 26,1 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 6,5 nm.

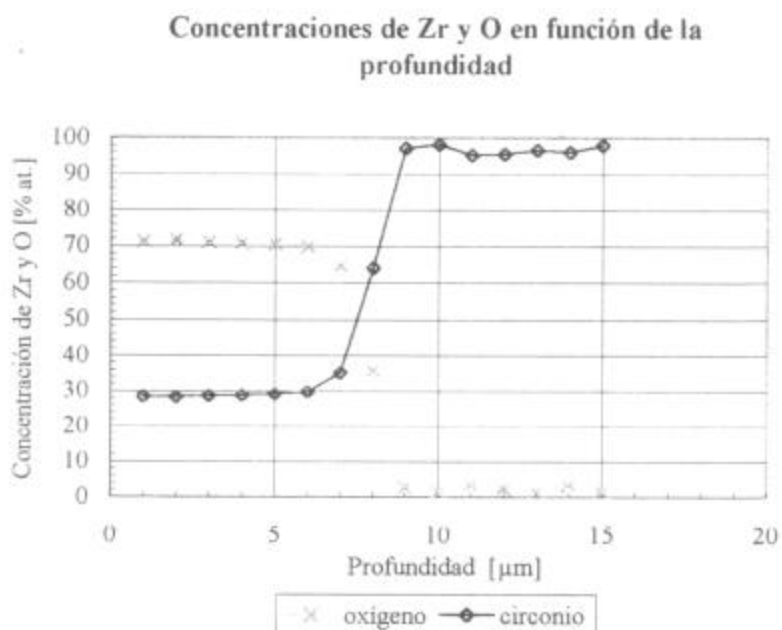


Figura N°3: Muestra 33-3, espesor medio de óxido en cara interna 9,7 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 7 nm.

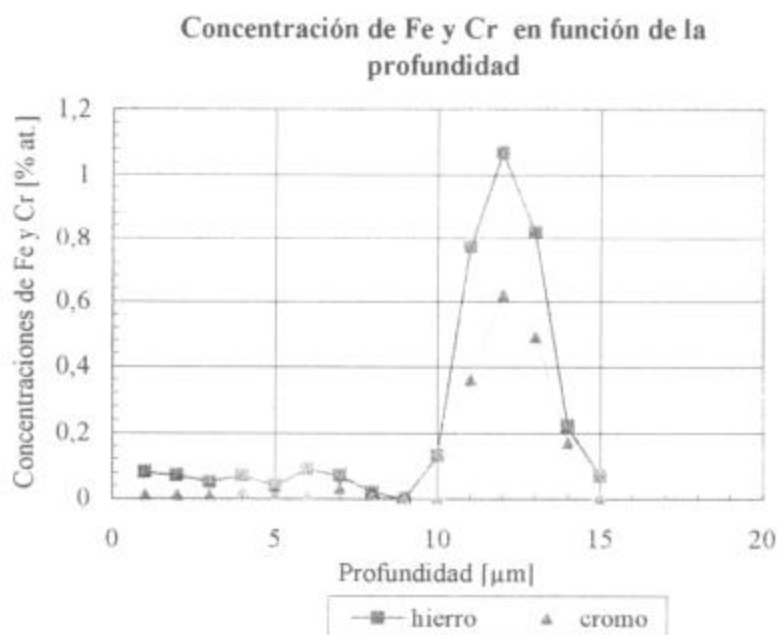


Figura N°4: Muestra 33-3, espesor medio de óxido en cara interna 9,7 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 7 nm.

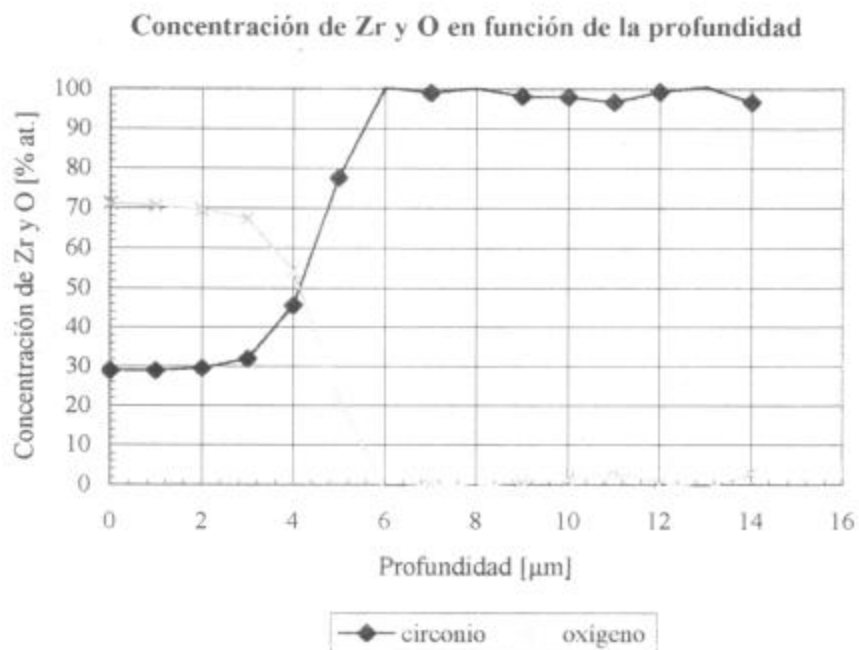


Figura N°5: Muestra 32-1, espesor medio de óxido en cara interna 15,2 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 6,5 nm. Primer punto cerca la interfase óxido / metal.

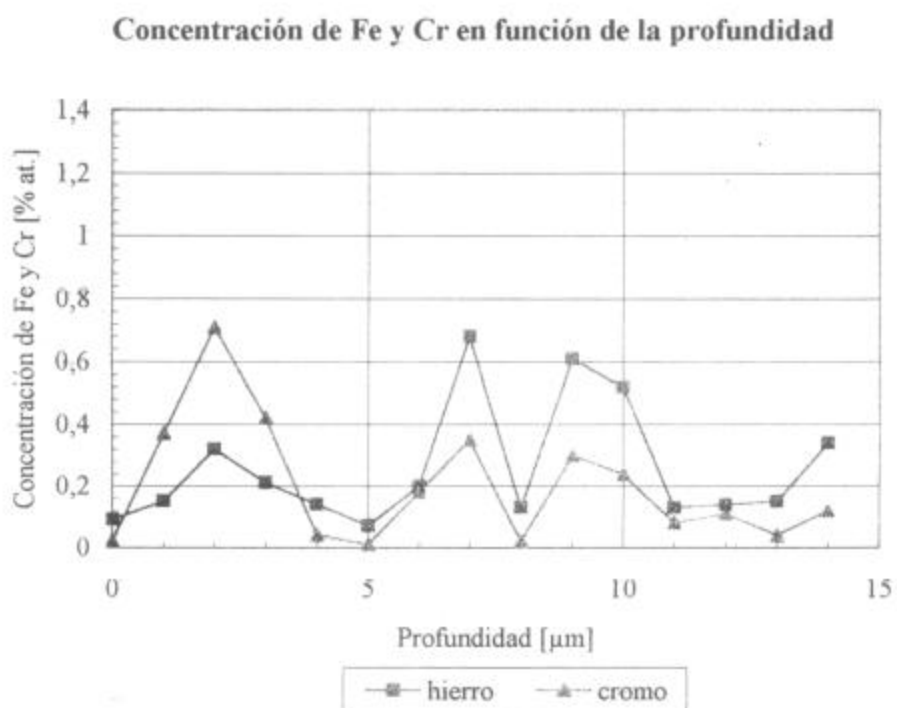


Figura N°6: Muestra 32-1, espesor medio de óxido en cara interna 15,2 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 6,5 nm. Primer punto cerca la interfase óxido / metal.

Concentración de Zr y O en función de la profundidad

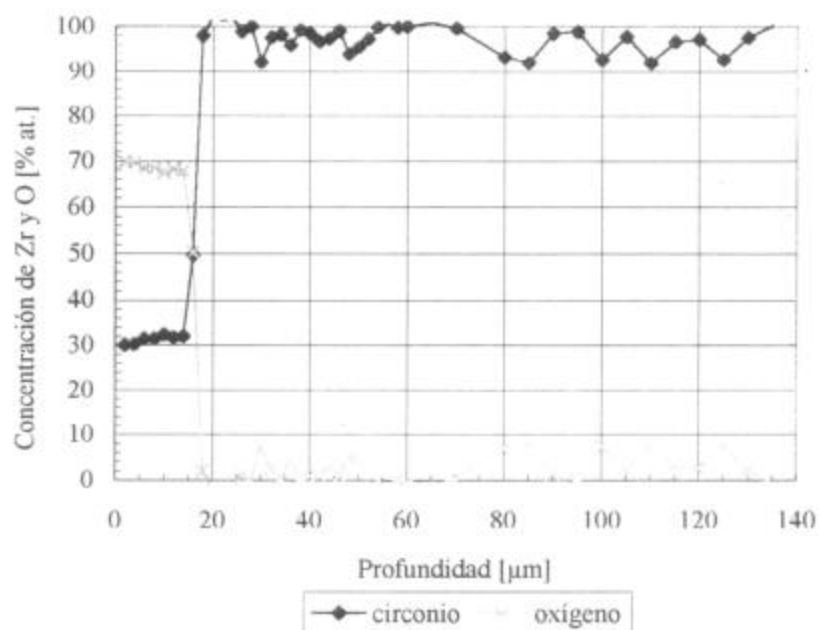


Figura N°7: Muestra 30-4, espesor medio de óxido en cara interna 18,3 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 7 nm.

Concentración de Fe y Cr en función de la profundidad

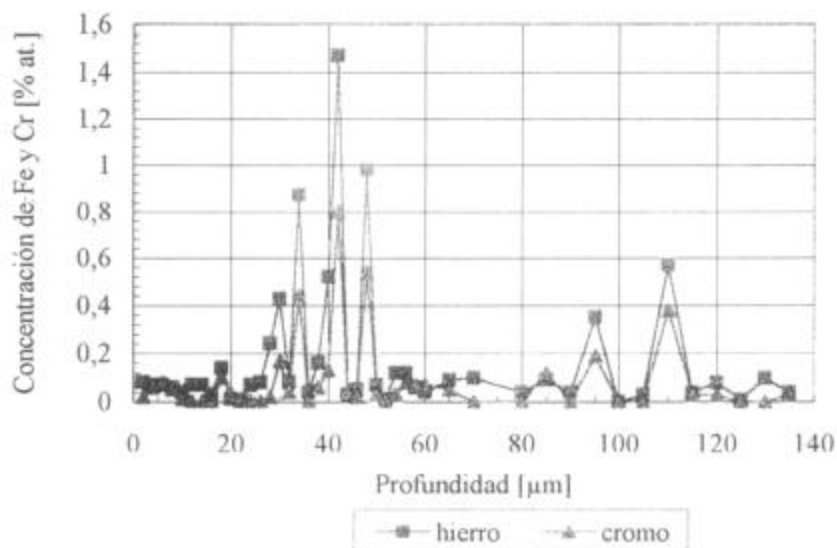


Figura N°8: Muestra 30-4, espesor medio de óxido en cara interna 18,3 μm , espesor de película de óxido considerado para la corrección 7 nm.

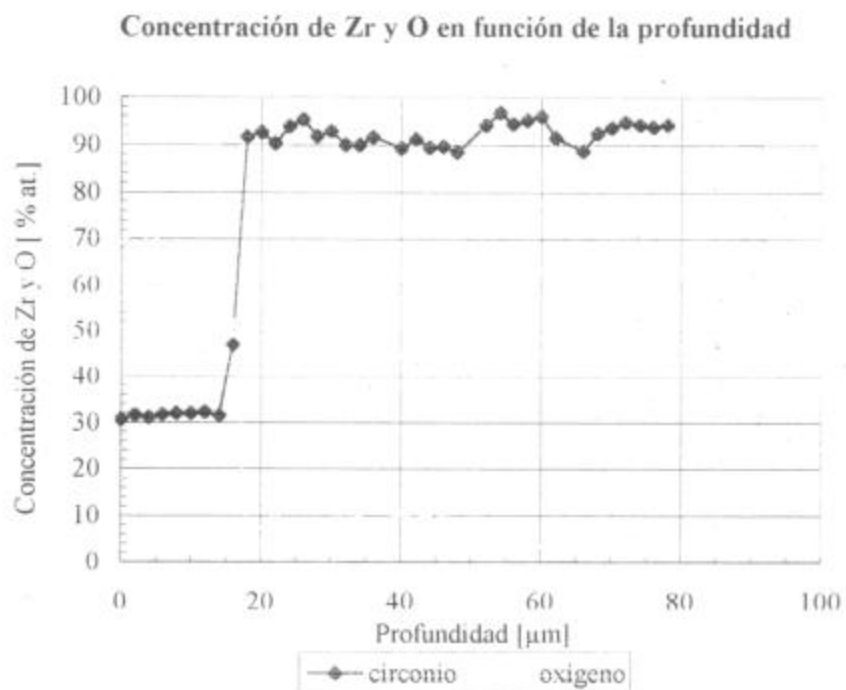


Figura N°9: Muestra 31-4, espesor medio de óxido en cara interna 22,6 μm, espesor de película de óxido considerado para la corrección 9 nm.

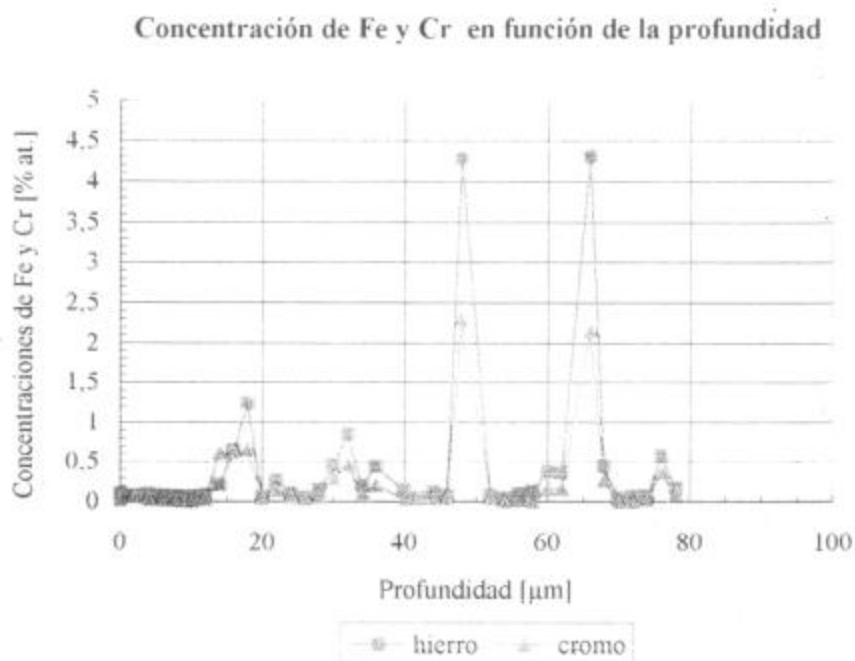


Figura N°10: Muestra 31-4, espesor medio de óxido en cara interna 22,6 μm, espesor de película de óxido considerado para la corrección 9 nm.

APENDICE III: DATOS CORRESPONDIENTES A CORROSIÓN EN AUTOCLAVE

Dimensiones de las muestras

En la tabla N°1 se dan los valores dimensionales de las muestras preparadas para el proceso de corrosión (pulidas e identificadas).

Muestra	Largo [mm]	Ancho [mm]	Espesor [mm]	Area [mm ²]
1 A	59.16 ± 0.05	20.23 ± 0.05	1.10 ± 0.01	2568 ±10
1 B	50.17 ± 0.05	20.50 ± 0.05	1.10 ± 0.01	2212 ±9
1 C	50.60 ± 0.05	20.23 ± 0.05	1.09 ± 0.01	2202 ±9
2 A	59.15 ± 0.05	21.62 ± 0.05	1.09 ± 0.01	2734 ±10
2 B	50.25 ± 0.05	21.28 ± 0.05	1.09 ± 0.01	2295 ±9
2 C	49.00 ± 0.05	20.95 ± 0.05	1.09 ± 0.01	2206 ±9
3 A	59.93 ± 0.05	22.76 ± 0.05	1.09 ± 0.01	2908 ±10
3 B	50.16 ± 0.05	22.65 ± 0.05	1.08 ± 0.01	2430 ±9
3 C	50.15 ± 0.05	22.81 ± 0.05	1.09 ± 0.01	2446 ±9
4 A	60.06 ± 0.05	22.85 ± 0.05	1.10 ± 0.01	2927 ±10
4 B	50.28 ± 0.05	22.85 ± 0.05	1.09 ± 0.01	2457 ±9
4 C	49.83 ± 0.05	22.33 ± 0.05	1.08 ± 0.01	2381 ±9

Tabla N°1

Los valores de largo, ancho y alto son el promedio de tres mediciones realizadas en cada caso.

Las mediciones del largo y ancho fueron realizadas con un calibre cuya apreciación es de 0,05mm y las correspondientes al espesor, con un p almer cuya apreciación es de 0,01mm.

Errores:

Para el largo y ancho se tomó un error de 0,05 mm y para el espesor un error de 0,01mm

Los errores correspondientes a las áreas totales de cada muestra fueron calculados propagando errores mediante las siguientes expresiones.

El  rea total A de la muestra es:

$$A = [2.a.b + 2.b.h + 2.a.h]$$

El error correspondiente ΔA se obtiene derivando la anterior.

$$\Delta A = [2.\Delta b.a + 2.b.\Delta a + 2.\Delta b.h + 2.b.\Delta h + 2.\Delta a.h + 2.a.\Delta h]$$

Donde: Δb , Δa y Δh son los errores del largo, ancho y altura medidos que se muestran en la tabla N°1.

Como los errores Δb y Δa correspondientes a largo y ancho de la muestra, son iguales, la ecuación del error queda:

$$\Delta A = [2.\Delta a.a + 2.b.\Delta a + 2.\Delta a.h + 2.b.\Delta h + 2.\Delta a.h + 2.a.\Delta h]$$

Finalmente:
$$\Delta A = [(a + b + 2h).2.\Delta a + 2.(a + b).\Delta h] \quad (1)$$

Cálculo de los incrementos de peso producidos por la formación de la capa de óxido

Los diferentes espesores de óxidos fueron logrados sometiendo a las muestras a diferentes tiempos de tratamientos.

Con el fin de lograr un mejor control sobre el proceso y para los espesores mayores la oxidación se hizo por etapas (ciclado), de entre 67 y 109 horas cada una.

En la primera columna de la tabla N°2 se dan los números de identificación y las masas iniciales de las muestras, de la columna 3 a la 6 se detallan los valores de masa final, incremento de masa y tiempo de oxidación de las muestras en cada etapa. En la última columna se muestran la masa final, el incremento de masa total y el tiempo de corrosión total de cada muestra.

Todas las mediciones de masas de las muestras fueron hechas con una balanza de precisión cuya apreciación es de 0,0001 gramos.

Muestra Masa inicial [g]		1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa	4ª Etapa	Masa final M _i total Tiempo. total
1 A 8,4715	Masa [g]	8,4905				8,4905
	I_m [g]	0,0190				0,019
	t [H]	87				87
1 C 7,5768	Masa [g]	7,5954				7,5954
	I_m [g]	0,0186				0,0186
	t [H]	87				87
3 A 9,6241	Masa [g]	9,6476	9,6819	9,7235		9,7235
	I_m [g]	0,0235	0,0343	0,0416		0,0994
	t [H]	65	67	88		220
3 B 7,7537	Masa [g]	7,7718	7,7983	7,8296	7,8763	7,8763
	I_m [g]	0,0181	0,0265	0,0313	0,0467	0,1226
	t [H]	65	67	88	109	329
3 C 8,0510	Masa [g]	8,0702	8,1034			8,1034
	I_m [g]	0,0192	0,0332			0,0524
	t [H]	65	67			132
4 A 9,7058	Masa [g]	9,7577				9,7577
	I_m [g]	0,0519				0,0519
	t [H]	109				109
4 C 7,7842	Masa [g]	7,8109	7,8555			7,8555
	I_m [g]	0,0267	0,0446			0,0713
	t [H]	88	109			197

Tabla N°2

Errores:

El incremento de masa es:

$$I_m = M_f - M_i \quad (2)$$

Donde M_i y M_f son las masas de la muestra, antes y después del tratamiento de corrosión.

El error ΔI_m correspondiente al incremento de masa es:

$$\Delta I_m = \Delta M_f + \Delta M_i \quad (3)$$

Se consideró para las masas un error de medición de $\Delta m = 0,0001\text{g}$. Por lo tanto, el error correspondiente a los incrementos de masa es calculando $\Delta I_m = 0,0002\text{ g}$

Para el tiempo de duración de cada etapa se consideró un error de $\Delta t = 1$ hora. Este último error se debe a que no se puede determinar con precisión el momento en el cual la autoclave entró en régimen. De todos modos los cálculos en los que intervienen los tiempos no son relevantes en este trabajo y sólo se dan para tener una idea de la duración de los tratamientos y estimar la velocidad de corrosión.

Cálculo del espesor de óxido a partir de los incrementos de peso

Debido a que los valores de los incrementos de masa por unidad de área w son muy pequeños, los cálculos se realizaron tomando estos en mg/dm^2 . Por lo tanto, según la expresión (2-10) del capítulo 2, el espesor en micrones de óxido no corregido es:

$$e = \frac{W \cdot w}{\delta_{\text{ox}} \cdot 10} = \frac{3,85 \cdot w}{57,2} \quad [\mu\text{m}] \quad (4)$$

Donde:

w incremento de masa por unidad de área [mg/dm^2],

W (cte.) = 3,85 [adimensional],

δ_{ox} (cte.) = 5,72 [g/cm^3] es la densidad del óxido.

Errores:

El incremento de masa por unidad de área w en mg/dm^2 se calculó de la siguiente manera:

$$w = \frac{M_f - M_i}{A} = \frac{I_m}{A} \quad (5)$$

Donde A es el área de la muestra en dm^2 , M_i y M_f [mg] son las masas inicial y final de las muestras en el proceso de corrosión.

El error Δw correspondiente a w será:

$$\Delta w = \frac{(\Delta I_m \cdot A + I_m \cdot \Delta A)}{A^2} \quad [\text{mg} / \text{dm}^2] \quad (6)$$

Donde: ΔI_m es el error de incremento de masa calculado en (3), expresado en mg y ΔA es error correspondiente al área en dm^2 calculada en (1).

Finalmente, el error en el espesor calculado Δe es:

$$\Delta e = \frac{3,85 \cdot \Delta w}{57,2} \quad [\mu\text{m}] \quad (7)$$

Cálculos de los espesores de óxido corregidos por incorporación de hidrógeno

La masa de hidrógeno incorporado en la muestra M_H , en mg, es:

$$M_H = C_H \cdot M_f \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

Donde C_H es la concentración de hidrógeno en ppm en peso en la muestra y M_f es la masa final en gramos de la muestra, medida después del tratamiento.

La masa de oxígeno incorporado en la muestra M_O es:

$$M_O = I_m - M_H \quad (19)$$

La masa de oxígeno incorporado en la muestra por unidad de área w_O en mg/dm^2 es:

$$w_O = \frac{I_m - M_H}{A} = \frac{M_O}{A} \quad [\text{mg}/\text{dm}^2] \quad (10)$$

Siendo I_m el incremento de masa en mg, M_O la masa de oxígeno incorporado en mg, M_H la masa de hidrógeno incorporado en mg y A el área de la muestra en dm^2 .

El espesor de óxido corregido e_c , reemplazando w por w_O en la ecuación (4) resulta:

$$e_c = \frac{3,85 \cdot w_O}{57,2} \quad [\mu\text{m}] \quad (11)$$

Errores:

El error ΔM_H en mg correspondiente a la masa de hidrógeno incorporado calculada en (8) es el siguiente:

$$\Delta M_H = \Delta C_H \cdot M_f \cdot 10^{-3} + C_H \cdot \Delta M_f \cdot 10^{-3} \quad [\text{mg}]$$

Donde, ΔC_H es el error correspondiente a las concentraciones de hidrógeno en las muestras medidas con el equipo LECO. Este error se consideró en un 10% del valor medido, debido a que el equipo fue calibrado con un patrón de titanio que tiene una concentración de 23,6 ppm con un error de $\pm 2,7$ ppm.

Finalmente, el error correspondiente a la masa de hidrógeno queda:

$$\Delta M_H = (0,1 \cdot C_H \cdot M_f + C_H \cdot \Delta M_f) 10^{-3} \quad (12)$$

El error ΔM_O correspondiente a la masa de oxígeno M_O es:

$$\Delta M_O = \Delta I_m + \Delta M_H$$

Como $I_m = 0,0002$ g para todas las mediciones, el error ΔM_O expresado en mg queda:

$$\Delta M_O = 0,2 + \Delta M_H \quad [\text{mg}] \quad (13)$$

El error Δw_O correspondiente a la masa de oxígeno por unidad de área calculada en (10) es:

$$\Delta w_O = \frac{(A \cdot \Delta M_O + \Delta A \cdot M_O)}{A^2} \quad [\text{mg} / \text{dm}^2] \quad (14)$$

El error en el cálculo del espesor corregido calculado en (11) es:

$$\Delta e = \frac{3,85 \cdot \Delta w_O}{57,2} \quad [\mu\text{m}] \quad (16)$$

Cálculo de la velocidad de corrosión

Según se la definió en el capítulo 2, la velocidad de corrosión se calcula mediante la siguiente expresión:

$$v = \frac{w_p}{t} \quad [\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}]$$

Donde w_p es el incremento de masa parcial en cada ensayo por unidad de área y de tiempo en mg/dm^2 y t es el tiempo de duración del ensayo en horas.

El error correspondiente Δv es:

$$\Delta v = \frac{\Delta w_p \cdot t + w_p \cdot \Delta t}{t^2} \quad (17)$$

Mediciones de espesores de óxidos sobre Zircalloy-4

Lugar: Laboratorio de Metalografía, Dto. de Materiales, CAC.

Equipo utilizado:

Microscopio óptico MEF con ocular de 8x reglado.
Objetivo de 80x
Calibración mediante patrón reglado de 1div./10 μm

Relación de calibración: 1,89 μm por división del ocular.

Error de apreciación: $\pm 0,9 \mu\text{m}$

Muestra 1A

Lado número (cara N°1)		Lado sin número (cara N°2)	
Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
2,5	4,7	3,0	5,7
3,0	5,7	2,5	4,7
2,5	4,7	2,0	3,8
2,5	4,7	2,5	4,7
3,0	5,7	2,5	4,7
2,5	4,7	2,5	4,7
2,5	4,7	3,0	5,7
2,0	3,8	3,0	5,7
3,0	5,7	2,5	4,7
2,0	3,8	2,5	4,7
2,5	4,7	2,0	3,8
		2,0	3,8
		2,0	3,8
Promedio	4,8		4,7
Desviación estandar	0,7		0,7

Espesor promedio sobre dos caras:	4,7 μm
Desviación estandar sobre dos caras:	0,7 μm

Muestra 4A lado número (cara N°1)

1° tercio (lado agujero)		2° tercio		3° tercio	
Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
7	13,2	5,5	10,4	5	9,5
7	13,2	5	9,5	6	11,3
7	13,2	5	9,5	5	9,5
7	13,2	5,5	10,4		
6	11,3	5,5	10,4		
6	11,3	5,5	10,4		
6	11,3				
5,5	10,4				
Promedio parcial:			10,1		10,1
Desviación estandar:			0,5		1,1

Promedio total: **11,1 μm**
 Desviación estandar total: **1,4 μm**

Muestra 4A lado sin número (cara N°2)

1° tercio (lado agujero)		2° tercio		3° tercio	
Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
6,5	12,3	6,0	11,3	6,0	11,3
6,0	11,3	7,0	13,2	6,0	11,3
6,0	11,3	6,5	12,3	6,0	11,3
6,5	12,3	6,5	12,3	6,0	11,3
7,0	13,2	6,5	12,3	5,5	10,4
6,0	11,3	6,5	12,3	5,0	9,5
		6,5	12,3		
		6,0	11,3		
		6,0	11,3		
		6,0	11,3		
		6,5	12,3		
		6,0	11,3		
Promedio parcial:			12,0		10,9
Desviación estandar:			0,8		0,8

Promedio total: **11,7 μm**
 Desviación estandar total: **0,8 μm**

Espesor promedio sobre dos caras: 11,4 μm Desviación estandar sobre dos caras: 1,1 μm
--

Muestra 3C lado número (cara N°1)

Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
7,0	13,2	6,0	11,3	6,5	12,3
7,0	13,2	5,5	10,4	7,0	13,2
7,0	13,2	7,0	13,2	7,5	14,2
7,0	13,2	8,0	15,1	7,0	13,2
7,0	13,2	7,0	13,2	7,5	14,2
7,5	14,2	6,0	11,3	8,0	15,1
7,5	14,2	6,5	12,3	7,5	14,2
6,5	12,3	6,5	12,3	8,0	15,1
7,5	14,2	6,0	11,3	8,0	15,1
7,5	14,2	7,0	13,2	7,0	13,2
7,0	13,2	6,5	12,3		
6,0	11,3	6,5	12,3		
7,0	13,2	7,0	13,2		
7,0	13,2	7,0	13,2		
7,5	14,2	7,0	13,2		
7,5	14,2	7,0	13,2		
6,0	11,3	7,0	13,2		
7,5	14,2	7,5	14,2		
7,0	13,2	8,0	15,1		
7,5	14,2				
7,0	13,2				
8,0	15,1				
6,0	11,3				
7,0	13,2				
8,0	15,1				
Promedio parcial:	13,5		12,8		14,5
Desviación estandar:	1,1		1,0		0,8

Promedio total: **13,3**
 Desviación estandar total: **1,2**

Muestra 3C lado sin número (cara N°2)

Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
6,5	12,3	6,0	11,3	6,0	11,3
7,0	13,2	6,0	11,3	6,0	11,3
8,0	15,1	7,0	13,2	6,5	12,3
7,0	13,2	6,5	12,3	6,0	11,3
8,0	15,1	7,0	13,2	6,0	11,3
7,0	13,2	8,5	16,1	6,0	11,3
6,0	11,3	7,5	14,2	6,0	11,3
7,0	13,2	6,5	12,3		
6,5	12,3	7,0	13,2		
7,0	13,2	6,5	12,3		
7,0	13,2	6,5	12,3		
7,0	13,2	7,0	13,2		
		6,0	11,3		

Promedio parcial:	13,2		12,8		11,5
Desviación estandar:	1,1		1,3		0,4

Promedio total: **12,7 μm**
 Desviación estandar total: **1,2 μm**

Espesor promedio sobre las dos caras:	13,1 μm
Desviación estándar sobre las dos caras:	1,2 μm

Muestra 3A lado sin número (cara N°2)

Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
11,0	20,8	12,0	22,7	10,0	18,9
11,5	21,7	11,0	20,8	10,5	19,8
11,0	20,8	11,5	21,7	10,0	18,9
12,0	22,7	10,5	19,8	10,0	18,9
11,5	21,7	11,0	20,8	10,5	19,8
12,0	22,7	10,5	19,8	10,0	18,9
12,0	22,7	10,5	19,8	10,0	18,9
11,5	21,7	11,0	20,8	9,0	17,0
11,5	21,7	11,0	20,8	10,0	18,9
11,0	20,8	11,0	20,8	9,5	18,0
11,5	21,7	10,0	18,9	9,0	17,0
12,0	22,7	11,0	20,8	9,5	18,0
11,5	21,7	11,0	20,8		
11,5	21,7				
10,0	18,9				
12,0	22,7				
12,0	22,7				
12,0	22,7				
11,0	20,8				
Promedio parcial:	21,7		20,6		18,6
Desviación estándar:	1,0		0,9		0,9

Promedio total: **20,1 μm**
 Desviación estándar total: **1,6 μm**

Espesor promedio sobre las dos caras:	21,0 μm
Desviación estándar sobre las dos caras:	1,7 μm

Muestra 4C lado sin número (cara N°2)

Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
9,0	17,0	8,5	16,1	8,0	15,1
9,5	18,0	8,5	16,1	8,0	15,1
9,0	17,0	8,5	16,1	7,5	14,2
9,0	17,0	8,5	16,1	8,0	15,1
8,0	15,1	9,0	17,0	10,0	18,9
7,5	14,2	7,5	14,2	7,5	14,2
9,0	17,0	7,5	14,2	8,0	15,1
7,5	14,2	7,0	13,2	7,5	14,2
8,5	16,1	8,0	15,1	9,0	17,0
8,0	15,1	9,0	17,0	7,5	14,2
8,5	16,1	8,0	15,1	8,5	16,1
7,5	14,2	6,5	12,3	8,0	15,1
8,5	16,1	8,0	15,1	8,5	16,1
9,0	17,0	9,0	17,0		
8,5	16,1				
9,0	17,0				
8,5	16,1				
Promedio parcial:	16,1		15,3		15,4
Desviación estandar:	1,2		1,4		1,4

Promedio total: **15,6 μm**
 Desviación estandar total: **1,3 μm**

Muestra 4C lado número (cara N°1)

Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
11,0	20,8	11,0	20,8	11,0	20,8
11,0	20,8	12,0	22,7	11,0	20,8
10,5	19,8	11,5	21,7	11,0	20,8
10,5	19,8	11,0	20,8	10,0	18,9
10,0	18,9	11,5	21,7	11,0	20,8
10,0	18,9	11,0	20,8	10,0	18,9
11,0	20,8	12,0	22,7	9,0	17,0
11,0	20,8			10,0	18,9
12,0	22,7				
11,5	21,7				
12,0	22,7				
Promedio parcial:	20,7		21,6		19,6
Desviación estandar:	1,3		0,9		1,4

Promedio total: **20,6 μm**
 Desviación estandar total: **1,4 μm**

Espesor promedio sobre las dos caras:	17,5 μm
Desviación estándar sobre las dos caras:	2,8 μm

Muestra 3B lado número (cara N°1)

1° tercio (lado agujero)		2° tercio		3° tercio	
Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
20,5	38,7	20,0	37,8	17,5	33,1
18,0	34,0	17,0	32,1	17,0	32,1
15,0	28,4	16,5	31,2	18,5	35,0
18,0	34,0	18,0	34,0	18,5	35,0
18,0	34,0	18,0	34,0	16,0	30,2
18,5	35,0	18,0	34,0	17,5	33,1
17,5	33,1	18,0	34,0	16,5	31,2
15,5	29,3	18,0	34,0	16,0	30,2
18,0	34,0	19,0	35,9	16,5	31,2
18,0	34,0	19,0	35,9	16,0	30,2
19,0	35,9	17,0	32,1	16,5	31,2
18,0	34,0			17,5	33,1
17,0	32,1			14,5	27,4
17,5	33,1			15,0	28,4
17,5	33,1			15,0	28,4
				16,0	30,2
				15,0	28,4
				16,0	30,2
				16,0	30,2
Promedio parcial:	33,5		34,1		31,0
Desviación estandar:	2,4		1,9		2,2

Promedio total: **32,6 μm**
 Desviación estandar total: **2,6 μm**

Muestra 3B lado sin número (cara N°2)

Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]	Divisiones	Espesor [μm]
17,5	33,1	19,0	35,9	17,5	33,1
17,0	32,1	19,0	35,9	17,0	32,1
18,5	35,0	16,5	31,2	16,0	30,2
20,0	37,8	17,0	32,1	16,0	30,2
16,0	30,2	18,0	34,0	16,0	30,2
18,0	34,0	17,0	32,1	14,0	26,5
19,0	35,9	17,5	33,1	15,0	28,4
17,0	32,1	16,0	30,2	17,0	32,1
18,0	34,0	18,0	34,0	18,0	34,0
18,0	34,0	17,0	32,1	13,0	24,6
17,0	32,1	16,5	31,2	14,0	26,5
17,0	32,1	16,5	31,2	16,0	30,2
17,0	32,1	18,5	35,0	15,0	28,4
18,0	34,0				
18,0	34,0				
18,0	34,0				
16,0	30,2				
18,5	35,0				
16,5	31,2				
18,5	35,0				
17,0	32,1				
Promedio parcial:	33,3		32,9		29,7
Desviación estandar:	1,9		1,9		2,8

Promedio total: **32,2 μm**
 Desviación estandar total: **2,6 μm**

Espesor promedio sobre las dos caras:	32,4 μm
Desviación estándar sobre las dos caras:	2,6 μm

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Spinosa C., "Diseño, construcción y caracterización de un sensor para la medición de espesores de capas de óxido sobre la superficie interna de los canales de combustible de la Central Nuclear en Atucha I", Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, FCNEN-UBA, nov. 1995.
- [2] Ruch M., Spinosa C., Marengo J.A., "Measurement of oxide layer thickness on Zircalloy-4 tubing", *Insight* 38(10),707-710, oct. 1996.
- [3] J.A. Marengo, M. Ruch, C. Spinosa. "Caracterización no destructiva de recubrimientos superficiales sobre materiales no ferromagnéticos", CORENDE 97.
- [4] Bordoni R., Villegas M., Olmedo A.M. y Miyagusuku M., "Preparación de patrones de óxidos de espesor variable en aros de Zry-4 de canales de combustibles de Atucha I", OTS SUCAN 42/93.
- [5] NDT Yearbook 1999, British Institute of NDT
- [6] CHR. N. Panagopoulos. "Surface analysis of chemically etched zirconium", *Thin Solid Films*. 137(1986) 135-142.
- [7] "Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants", IAEA-TECDOC-684, (1993) 145.
- [8] Murgatroyd R.A. and Winton J., *Journal of Nuclear Mat.*, 23 (1967) 249-256.
- [9] Kass S., *Corrosion-NACE*, 25 N° 1 (1969) 30-46.
- [10] Cox B. and Chenguang W., *Journal of Nuclear Mat.*, 199 (1993) 272-284.
- [11] Domizzi G., Lanzani L., Coronel P., Bruzzoni P., *Journal of Nuclear Mat.*, 246 (1997) 247-251.
- [12] D.O Northwood and U. Kosasih, *International Metals Reviews*, 28 N° 2 (1983) 92-121.
- [13] R. L. Beck, *Transactions of the ASM* vol. 55 (1962) 543.
- [14] Rose, Shepard y Wulff. " Propiedades electrónicas" *Introducción a la Ciencia de los Materiales* vol. IV. Edición Limusa y Wiley, Mexico 1968.
- [15] V. S. Cecco, G. Van Drummen y F. I. Sharp. " Manual on Eddy Current Methods, Atomic Energy of Canada Limited, Eddy Current Testing vol 1" Chalk River, Ontario (1981).
- [16] C. D. Dodd y W. E. Deeds, *Journal of Applied Physics*, vol. 39 N° 6 (MAY 1968) 2829-2838.