



**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**

**CARACTERIZACIÓN DE NIVELES DE
HIDRÓGENO EN ALEACIONES DE
BASE CIRCONIO DE INTERÉS
NUCLEAR POR TÉCNICAS
DE ULTRASONIDO**

Martín Pedro Gómez

enviada
al INIS
2007

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

Caracterización de niveles de hidrógeno en aleaciones de base circonio de interés nuclear por técnicas de ultrasonido (*)

por Lic. Martín Pedro Gómez

Directores

Dr. José E. Ruzzante - Dra. Isabel López Pumarega

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

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

República Argentina

2003

Agradecimientos

A mis queridas Moni, Victoria y Sofía, quienes me dan la inspiración y la fuerza necesarias para seguir.

A mis Directores Moro e Isa, y demás gente del Grupo de Emisión Acústica con quienes compartí varios años de mi carrera.

A mi "tercera directora" Gladys Domizzi, quien ha hecho un incalculable y desinteresado aporte para la realización de este trabajo.

A Claudia, Pablo, Sandra, Oscar, Fabián y los tres Ales, con quienes compartimos este paso en nuestras carreras.

A mis compañeros y amigos del ENDE, y de la CNEA.

A la gente del laboratorio de DPH, UAM, CNEA.

A Alicia, Manuel, Liliana, Ana, Edith y demás gente del IT.

A Andrés Acosta.

A Ramón y Ricardo.

A la gente de la biblioteca del CAC.

A mis AMIGOS.

A mis predecesores.

A mis padres y hermanos.

A la gente que sigue HACIENDO ALGO para que algún día TODOS podamos tener una VIDA DIGNA.

Al resto de seres humanos que no están en esta lista, excepto algunos pocos.

ÍNDICE

Resumen.....	05
1. INTRODUCCIÓN.....	06
2. FUNDAMENTOS TEORICOS.....	09
2.1. Propagación de Ondas de Tensión en sólidos.....	10
2.1.1. Relaciones entre tensión y deformación.....	10
2.1.2. Ecuaciones de movimiento.....	13
2.1.3. Velocidad.....	14
2.2. Atenuación.....	19
2.2.1. Dispersión en una inhomogeneidad.....	20
2.2.2. Dispersión en los granos de un policristalino.....	21
2.2.3. Dispersión en granos anisótropos (fórmulas).....	21
2.3. Correlación Cruzada.....	24
3. EL METODO DE PULSO ECO.....	26
3.1. Medición de Ultrasonido por el Método de Pulso Eco.....	27
3.1.1. Medición de Atenuación.....	29
3.1.2. Medición de Velocidad.....	30

3.1.2.1. Método de superposición.....	31
3.2.2.2. Método de correlación cruzada.....	32
3.2.2.3. Otros métodos.....	33
3.2. Pérdidas en la Medición.....	34
3.2.1. Pérdidas por difracción.....	34
3.2.2. Reflexiones en las paredes.....	37
3.2.3. No-paralelismo y efecto de cuña.....	38
3.2.4. Pérdidas por acoplamiento.....	41
4. METODO EXPERIMENTAL.....	42
4.1. Construcción de las Probetas.....	43
4.2. Técnica de Ultrasonido.....	58
4.2.1. Funcionamiento del Sistema MATEC.....	59
4.2.2. Medición de Velocidad y Atenuación.....	62
4.2.2.1. Montaje de la probetas y adquisición de las señales.....	62
4.2.2.2. Procesamiento de las señales adquiridas.....	63
4.2.2.2.1. Cálculo de la Velocidad.....	63
4.2.2.2.2. Cálculo de la Atenuación.....	66
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70

5.1. Medición de Velocidad.....	71
5.2. Medición de Atenuación.....	76
5.2.1. Atenuación a 10MHz.....	76
5.2.2. Atenuación a 30MHz.....	78
6. CONCLUSIONES.....	82
Apéndice A: Interacción del Circonio con Hidrógeno Gaseoso.....	85
Apéndice B: Análisis de Errores en la Medición de Velocidad.....	92
Bibliografía.....	94

Resumen

En el presente trabajo de tesis, se estudió la relación entre la cantidad de hidrógeno formando hidruros, y los parámetros de ondas ultrasónicas tales como la velocidad de propagación y la atenuación, para probetas de Zry-4. Se buscó encontrar algún comportamiento característico de los parámetros estudiados al variar la carga de hidrógeno, para poder utilizarlo en el futuro como técnica de ensayo no destructivo en campo. Para ello se construyeron catorce probetas, de las cuales once se cargaron con hidrógeno mediante una técnica de carga gaseosa. Se dejaron tres probetas sin cargar, como patrones de la carga, y de los tratamientos térmicos involucrados. La cantidad de hidrógeno agregado como hidruros varió entre 0 y 516.7 ppm. Las mediciones de ultrasonido se realizaron con ondas longitudinales a 10 y 30 MHz. Se midió atenuación a ambas frecuencias y velocidad de propagación a 10 MHz. Para las probetas medidas, la velocidad de propagación mostró una tendencia creciente, que para muestras con condiciones de hidruración similares a las de este trabajo, nos permitiría medir la cantidad de hidrógeno formando hidruros, con un error de dos dígitos en el rango de las ppm. Las mediciones de atenuación si bien muestran una tendencia creciente en el intervalo estudiado, no nos permiten, con el método experimental utilizado, inferir la cantidad de hidrógeno, a ambas frecuencias por el alto error de la medición de atenuación, y especialmente a 30 MHz por su comportamiento fluctuante.

In this work, a Master Thesis, it was examined the ratio between hydrogen quantity forming hydrides, and ultrasonic waves parameters such as propagation velocity and attenuation, for Zry-4 samples. It was to find some typical behavior for the studied parameters changing hydrogen quantity added as hydrides, for a future use as an on field NDT. With that purpose were constructed fourteen samples, eleven with added hydrogen. Three samples were left without charge as standard samples for charge and annealing processes. The quantity of hydrogen added as hydrides was varied between 0 and 516.7 ppm. Ultrasound measurements were made with compressive waves at frequencies of 10 and 30 MHz. Attenuation has been measured at both frequencies and velocity at 30 MHz. Propagation velocity showed a raising rate for tested samples. For samples with hidruration conditions used in this work, this parameter would allow us to measure hydrogen quantity forming hydrides with an error in the two digits of the ppm range. Attenuation measurements showed a raising tendency too, but in this case are unable for hydrides quantification, caused by a high error in attenuation measurements for both frequencies and for a fluctuating behavior at 30 MHz.

Capítulo 1

Introducción

En la industria nuclear, en la estructura de los reactores nucleares, las aleaciones base circonio son los materiales elegidos por los diseñadores para la fabricación de sus principales componentes. Por ejemplo, los tubos de presión en los reactores tipo CANDU o las vainas de soporte de los elementos combustibles. Estas aleaciones son en general Zr-Nb 2.5% y Zircaloy-2 (Zry-2) en los tubos de presión, y Zircaloy-4 (Zry-4) en las vainas de los elementos combustibles. Sus ventajas frente al resto de los materiales están dadas por: la muy buena relación entre su baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos, buenas propiedades mecánicas, alto punto de fusión y buena resistencia a la corrosión.

Pero los componentes están sometidos a irradiación, a altas temperaturas, a presiones altas, y a la presencia de hidrógeno. Por estas condiciones de trabajo se hace presente una propiedad negativa de estos materiales, que es la formación de hidruros de circonio, que fragilizan al material.

Inicialmente el material utilizado contiene entre 10 y 20 ppm de hidrógeno, pero por sus condiciones de servicio ese valor va aumentando. Al superar el límite de solubilidad, el hidrógeno precipita en forma de hidruros de circonio. El fenómeno varía con parámetros tales como el tipo de aleación, la clase de óxido formado, y la irradiación recibida.

El fenómeno descrito da origen a diferentes tipos de daño por hidrógeno, como consecuencia del carácter frágil de los hidruros. Existen distintos tipos de problemas tecnológicos para las aleaciones de base circonio utilizadas en el área nuclear relacionados con la formación de hidruros, tales como la fisuración y rotura de tubos de presión de Zry-2 por ampollado, la perforación de las vainas de Zry-4 de los elementos combustibles por formación de ampollas de hidruros, y también fenómenos de rotura diferida en presencia de gradientes de tensiones.

Sería de gran interés encontrar métodos de inspección del material que nos permitan medir las cantidades de hidrógeno absorbido y precipitado como hidruros, en especial para el caso de los tubos de presión de las centrales nucleares, sin alterar la infraestructura de la planta, por ello se intenta en este trabajo aplicar técnicas de ultrasonido que es uno de los métodos de ensayos no destructivos más utilizados.

La idea de este trabajo fue comenzar a poner a punto una técnica de medición, inicialmente en el laboratorio con probetas estandarizadas, que nos permitiera reconocer algún comportamiento característico en los parámetros de las ondas ultrasónicas, para distintos niveles de hidruración. Luego se pretendería dar el siguiente paso mucho más complicado de aplicar lo aprendido para probetas planas en el laboratorio, a probetas con geometría cilíndrica, y finalmente pasar a los tubos de presión en planta.

El desarrollo de la investigación se encaminó a estudiar cómo variaban la atenuación y la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas longitudinales en las aleaciones de base circonio. En particular, para probetas cargadas con distintos contenidos de hidrógeno.

Para ello se tomó una de las aleaciones de mayor uso en la industria nuclear que es el Zry-4, simplemente por una cuestión de disponibilidad del material para la realización de la presente tesis. Para este trabajo hubiera sido más conveniente utilizar Zr-2.5% Nb para su realización, ya que es el material con el que se construyeron los tubos de presión de la central tipo CANDU que posee nuestro país, y que era lo que finalmente se quería medir.

Pero para comenzar a estudiar el tema de la hidruración, con las técnicas de caracterización de materiales por ultrasonido montadas en la CNEA en el Grupo de Ondas Elásticas, de la Unidad de Actividades ENDE, era más conveniente comenzar con probetas de caras paralelas, y de un espesor mayor a los 5 mm, por razones experimentales (por el tipo de transductores y equipos disponibles). El material obtenible de Zr-2.5% Nb de los tubos de presión tendría un espesor menor al requerido luego de rectificarlo para construir probetas planas. Por tal razón, como se consiguió una barra de Zry-4, se comenzó el estudio con ese material.

El trabajo consistió en la confección de probetas extraídas de la barra de Zry-4 que fueron cargadas con distintas cantidades de hidrógeno, y en la posterior medición de la velocidad de propagación y atenuación de ondas ultrasónicas longitudinales por medio de la técnica de pulso-eco.

El desarrollo de la tesis fue el siguiente:

En el Capítulo 2 llamado “Fundamentos Teóricos” se presentan las bases teóricas de la propagación de ondas en medios elásticos, relacionando tensión y deformación, planteando las ecuaciones de movimiento, y realizando como un ejemplo el cálculo de la velocidad para cristales con simetrías cúbica y hexagonal. Luego se plantea la atenuación de ondas de ultrasonido en general y para el caso de medios policristalinos. Para terminar se dan fundamentos teóricos sobre la correlación cruzada, que será usada más adelante para el cálculo de la velocidad de propagación de las ondas.

En el Capítulo 3 llamado “Método de Pulso Eco”, se describe una de las técnicas de medición ultrasónica más utilizada. Los parámetros que se estudian en esta técnica son el coeficiente de atenuación y la velocidad de propagación de las ondas en un medio a analizar. Se detalla la implementación de la técnica, y se hace un exhaustivo análisis de los factores de pérdida que pueden causar mediciones erróneas de la atenuación, y cómo solucionarlas.

En el Capítulo 4 llamado “Método Experimental” se desarrolla en primer lugar el proceso de construcción de probetas de Zry-4, que fueron cargadas con distintas cantidades de hidrógeno. En segundo término, el método de caracterización por ultrasonido, para tratar de encontrar alguna relación entre la hidruración y alteraciones en los parámetros de las ondas ultrasónicas.

En el Capítulo 5 llamado “Resultados y discusión”, se tabulan, grafican y discuten en dos secciones los resultados obtenidos según lo descripto en el capítulo anterior. En la primer sección, se trata la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas longitudinales de 10 MHz de frecuencia. En la segunda sección, se encuentran los resultados de la atenuación de las ondas en las probetas hidruradas, para las frecuencias de 10 y 30 MHz.

En el Capítulo 6 se encuentran las “Conclusiones” del trabajo.

En el Apéndice A se encuentran los fundamentos, ecuaciones y tablas de valores requeridos para planificar las cargas de hidrógeno en las probetas de Zry-4.

El Apéndice B se refiere al estudio de errores en la medición de velocidad.

Al final del trabajo se encuentra la Bibliografía a la que se hace referencia en el desarrollo del mismo.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

A lo largo de este capítulo se describen aquellos conceptos básicos sobre los cuales se construyen las técnicas de medición que se verán en capítulos posteriores. Otros de los conceptos aquí vertidos no serán empleados en el desarrollo del trabajo pero son importantes para la comprensión total del tema estudiado.

El orden de los temas tratados es el siguiente:

Se comienza con un estudio general de la propagación de ondas de tensión en sólidos elásticos, adonde se analizan la relación entre tensión y deformación, y a partir de ésta se da una idea de cómo se construyen las ecuaciones de movimiento.

Luego se muestra cómo calcular la velocidad para cristales con simetrías cúbica y hexagonal, para distintas direcciones de propagación.

A continuación se detalla la atenuación para medios policristalinos. Se trata la atenuación causada por los tres mecanismos de dispersión: Rayleigh, Estocástica y Difusión, para sus correspondientes rangos de validez respecto a la relación entre el tamaño de grano del material y la longitud de la onda propagada. Se describen la dispersión de Rayleigh y la dispersión estocástica para los casos cúbico y hexagonal.

Al final del capítulo se brinda una noción teórica de la técnica de correlación cruzada, que será utilizada posteriormente en el cálculo de la velocidad de propagación de las ondas.

2.1. Propagación de ondas de tensión en sólidos

El estudio de la propagación de ondas de tensión en sólidos elásticos da información sobre la velocidad de propagación, y sobre las pérdidas de energía o atenuación [1][2]. Las constantes elásticas de un sólido, que están relacionadas con las fuerzas de ligadura, pueden obtenerse a partir de las velocidades y la densidad.

Las ondas elásticas propagadas a través de un material elástico sólido isótropo infinito pueden ser:

- **Ondas de compresión (longitudinales):** en las cuales el movimiento de las partículas para una onda plana es en la dirección de propagación de las ondas.
- **Ondas de corte (transversales):** en estas el movimiento de las partículas es en un plano normal a la dirección de propagación.

En general en los medios anisótropos estos modos puros no existen, y la propagación de las ondas tiene proporciones de ambas componentes. Además cuando el medio es finito existen ondas de superficie.

2.1.1. Relaciones entre tensión y deformación

El tensor de tensiones σ_{ij} representa los componentes de fuerza por unidad de área actuando en un elemento de área en un sólido. El subíndice i representa la dirección de la normal al plano, sobre el cual actúa la componente de tensión, y el j la dirección de la componente de tensión. Por consideraciones de simetría (ausencia de torques) el tensor es simétrico.

El tensor de deformación ε está definido en términos de las coordenadas de un punto antes y después de la deformación. En un cuerpo deformado las distancias entre puntos dados varían, con respecto al cuerpo sin deformar. Comparando la distancia entre dos puntos se ve que los cuadrados de las distancias difieren por una cantidad que involucra a $2\varepsilon_{ij}$ que define la deformación en la cercanía de un punto.

$$\varepsilon_{jl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_l}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j}{\partial x_l} + \frac{\partial s_k}{\partial x_j} \frac{\partial s_k}{\partial x_l} \right) \quad (2.1)$$

Para pequeñas deformaciones despreciamos los términos de segundo orden:

$$\varepsilon_{jl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_l}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j}{\partial x_l} \right) \equiv \frac{1}{2} (s_{l,j} + s_{j,l}) \quad (2.2)$$

El desplazamiento está compuesto por tres términos: $s = s_0 + s' + s''$

s_0 : traslación rígida del cuerpo

s' : rotación rígida del cuerpo

s'' : deformación local

Sólo nos interesa la deformación local para el estudio de las interacciones entre ondas de tensión y las propiedades de defectos de la red. Las componentes de s'' pueden escribirse como:

$$s_i'' = \varepsilon_{i1} x_1 + \varepsilon_{i2} x_2 + \varepsilon_{i3} x_3 \quad \text{con } i = 1, 2, 3$$

Las constantes elásticas c_{ijkl} pueden definirse en términos de la relación lineal entre la tensión σ_{ik} y la deformación ε_{jl} :

$$\sigma_{ik} = c_{ijkl} \varepsilon_{jl} \quad \text{con } i, k = 1, 2, 3 \quad (2.3)$$

Por ejemplo para $i = k = 1$

$$\sigma_{11} = \begin{vmatrix} c_{1111} & c_{1112} & c_{1113} \\ c_{1121} & c_{1122} & c_{1123} \\ c_{1131} & c_{1132} & c_{1133} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{21} & \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}$$

Hay 9 ecuaciones de 9 coeficientes, en total 81 coeficientes. Esa expresión es la forma más general de la ley lineal de tensión-deformación.

Aplicando simetrías del tensor: $c_{ijkl} = c_{kijl} = c_{iklj}$, estas condiciones reducen de 81 a 36 el número de los coeficientes.

La condición adicional que existe un potencial elástico (medio elástico) hace que la energía de deformación sea una función de estado (independiente del camino) lo cual impone una simetría extra: $c_{ijkl} = c_{jlik}$ que reduce el número de coeficientes a 21.

El conjunto completo de ecuaciones con 21 constantes elásticas independientes se puede escribir como la siguiente ecuación tensorial:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{44} \\ \sigma_{55} \\ \sigma_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{44} \\ \epsilon_{55} \\ \epsilon_{66} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Para un sistema triclinico se requieren las 21 constantes por no haber simetrías en el sistema, pero por ejemplo para el cúbico bastan 3 constantes. (Tabla 2.1)

Tabla 2.1:- Matrices para ciertos sistemas cristalinos.

Triclinico (21 constantes)

c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}
c_{12}	c_{22}	c_{23}	c_{24}	c_{25}	c_{26}
c_{13}	c_{23}	c_{33}	c_{34}	c_{35}	c_{36}
c_{14}	c_{24}	c_{34}	c_{44}	c_{45}	c_{46}
c_{15}	c_{25}	c_{35}	c_{45}	c_{55}	c_{56}
c_{16}	c_{26}	c_{36}	c_{46}	c_{56}	c_{66}

Ortorrómico (9 constantes)

c_{11}	c_{12}	c_{13}	—	—	—
c_{12}	c_{22}	c_{23}	—	—	—
c_{13}	c_{23}	c_{33}	—	—	—
—	—	—	c_{44}	—	—
—	—	—	—	c_{55}	—
—	—	—	—	—	c_{66}

Hexagonal (5 constantes)

c_{11}	c_{12}	c_{13}	—	—	—
c_{12}	c_{11}	c_{13}	—	—	—
c_{13}	c_{13}	c_{33}	—	—	—
—	—	—	c_{44}	—	—
—	—	—	—	c_{44}	—
—	—	—	—	—	$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$

Cúbico (3 constantes)

c_{11}	c_{12}	c_{12}	—	—	—
c_{12}	c_{11}	c_{12}	—	—	—
c_{12}	c_{12}	c_{33}	—	—	—
—	—	—	c_{33}	—	—
—	—	—	—	c_{33}	—
—	—	—	—	—	c_{33}

Para sólidos elásticos isotrópicos $c_{12} = c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55} = c_{66}$, $c_{11} = c_{22} = c_{33}$

Llamando $c_{12} = c_{13} = c_{23} = \mu$ y $c_{44} = c_{55} = c_{66} = \lambda$ podemos escribir:

$$c_{11} + c_{22} + c_{33} = \lambda + 2\mu \quad (2.5)$$

donde λ y μ son los coeficientes de Lamé.

$$\text{Para un sólido isotrópico: } \sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (2.6)$$

2.1.2. Ecuaciones de movimiento

Podemos obtener las ecuaciones de movimiento para medios elásticos a partir de las fuerzas actuantes sobre un elemento de volumen del medio. Por ejemplo tomando un paralelepípedo y calculando la resultante en cada dirección normal a las caras. En un medio de densidad ρ , las ecuaciones de movimiento serán:

$$\sigma_{ij,j} = \rho s_i \quad \text{con } i = 1, 2, 3 \quad (2.7)$$

donde $s(s_1, s_2, s_3)$ es el vector desplazamiento y $x(x_1, x_2, x_3)$ es el vector posición

Para **medio isotrópico** llegamos a la ecuación de movimiento:

$$(\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \cdot \vec{s}) - \mu \nabla \times \nabla \times \vec{s} = \rho \vec{s} \quad (2.8)$$

- **Caso longitudinal:** En este caso $\vec{s} = \nabla \psi$ entonces la ecuación de movimiento queda: $(\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \cdot \vec{s}) - \mu \nabla \times \nabla \times \vec{s} = \rho \vec{s} \quad (2.9)$

Reemplazando s en la ecuación anterior:

$$\nabla^2 \psi = \left(\frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (2.10)$$

Donde la **velocidad compresional** en un medio isotrópico homogéneo será:

$$v_c = [(\lambda + 2\mu) / \rho]^{1/2} \quad (2.11)$$

- **Caso transversal:** $\vec{s} = \nabla \times \vec{A}$

La **velocidad de propagación transversal** en un medio isotrópico homogéneo será:

$$v_i = (\mu / \rho)^{1/2} \quad (2.12)$$

Para un **medio no isótropo**,

$$\text{De (2.3) y (2.7) llegamos a} \quad c_{ijkl} s_{l,k_j} = \rho s_i^2 \quad i = 1, 2, 3$$

Para una onda plana viajando en una dirección dada por el vector de onda $\vec{k}$, que es normal a planos de fase constante. El vector unitario $\vec{n}$ también es normal al frente de onda, y :

$$\vec{k} = \left(\frac{\omega}{v} \right) \vec{n}$$

Usando el vector desplazamiento $\vec{r}$ para una partícula podemos escribir para la onda plana:

$$s_l = s_{0l} e^{i(\omega \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad \text{con } l = 1, 2, 3$$

Entonces

$$s_{l,k_j} = -n_k n_j s_{0l} \left(\frac{\omega^2}{v^2} \right) e^{i(\omega \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

Y la ecuación de movimiento queda:

$$c_{ijkl} s_{0l} n_k n_j = \rho v^2 s_{0i} \quad \text{con } i = 1, 2, 3 \quad (2.13)$$

2.1.3. Velocidad

Para cualquier dirección de propagación existen tres valores reales de velocidad asociados a los componentes del vector de onda $\vec{k}$ y a los desplazamientos mutuamente ortogonales.

Para **simetría cúbica**:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}, \quad c_{12} = c_{21} = c_{13} = c_{31} = c_{23} = c_{32}, \quad c_{44} = c_{55} = c_{66} \quad \text{y el resto cero.}$$

Las ecuaciones (2.13) para simetría cúbica:

$$\begin{aligned} (c_{11} - c_{44}) s_{01} n_1^2 + (c_{12} + c_{44}) s_{02} n_1 n_2 + (c_{12} + c_{44}) s_{03} n_1 n_3 &= (\rho v^2 - c_{44}) s_{01}, \\ (c_{12} + c_{44}) s_{01} n_2 n_1 + (c_{11} - c_{44}) s_{02} n_2^2 + (c_{12} + c_{44}) s_{03} n_2 n_3 &= (\rho v^2 - c_{44}) s_{02}, \\ (c_{12} + c_{44}) s_{01} n_3 n_1 + (c_{12} + c_{44}) s_{02} n_3 n_2 + (c_{11} - c_{44}) s_{03} n_3^2 &= (\rho v^2 - c_{44}) s_{03}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

La compatibilidad de estas ecuaciones se verifica si pedimos que el determinante de los coeficientes s_{0i} con $i=1,2,3$ sea cero. Habrá tres soluciones de la velocidad para cualquier dirección de propagación (tres modos distintos). En direcciones específicas dos direcciones son transversales y una longitudinal. En esas direcciones el frente de onda normal coincide con el componente de la onda compresional.

La solución para (2.14) puede escribirse como:

$$s_{0i} = \frac{n_i}{\lambda + C n_i^2}, \quad \text{para } i=1,2,3 \quad (2.15)$$

con:

$$\lambda = \frac{\rho v^2 - c_{44}}{c_{44}}, \quad C = \frac{c_{12} + 2c_{44} - c_{11}}{c_{44}}$$

La condición para que se propaguen ondas longitudinales puras, es que el vector desplazamiento sea paralelo a la normal del frente de onda:

$$\vec{s} \times \vec{n} = 0 \quad (2.16)$$

De esa ecuación salen las siguientes condiciones:

$$n_1 : n_2 : n_3 = s_{01} : s_{02} : s_{03} \quad (2.17)$$

y de allí:

$$n_{01} : n_{02} : n_{03} = \frac{n_1}{\lambda + C n_1^2} : \frac{n_2}{\lambda + C n_2^2} : \frac{n_3}{\lambda + C n_3^2} \quad (2.18)$$

que se satisface (con $C \neq 0$) para:

$n_1 = n_2 = n_3$	[111]	
$n_1 = n_2, \quad n_3 = 0$	[110]	
$n_1 = n_3, \quad n_2 = 0$	[101]	
$n_2 = n_3, \quad n_1 = 0$	[011]	
$n_1 \neq 0, \quad n_2 = n_3 = 0$	[100]	
$n_2 \neq 0, \quad n_1 = n_3 = 0$	[010]	(2.19)

$$n_3 \neq 0, \quad n_1 = n_2 = 0 \quad [001]$$

Por ejemplo para cada dirección se puede encontrar una solución a las ecuaciones (2.14) para encontrar el correspondiente valor ρv^2 . De esta forma se pueden hallar las velocidades para ondas longitudinales (de compresión) en las direcciones descritas por los subíndices, dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\rho v_{[100]}^2 = c_{11} \quad (2.20.a)$$

$$\rho v_{[110]}^2 = \frac{1}{2} (c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) \quad (2.20.b)$$

$$\rho v_{[111]}^2 = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}) \quad (2.20.c)$$

La condición para que se propaguen ondas transversales puras, es que el vector desplazamiento sea perpendicular a la normal al frente de onda:

$$\vec{s} \cdot \hat{n} = 0 \quad (2.21)$$

Esta condición junto a la ecuación (2.15) nos lleva a la ecuación:

$$\lambda^2 + 2\lambda C(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + 3C n_1^2 n_2^2 n_3^2 = 0. \quad (2.22)$$

Si sustituimos los valores de λ obtenidos en las ecuaciones (2.14) encontraremos que las direcciones que satisfacen las condiciones para ondas transversales son las mismas que para las longitudinales. Las velocidades para ondas transversales en las direcciones estipuladas por los subíndices están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\rho v_{[100]}^2 = c_{44}$$

$$\rho v_{[110]}^2 = c_{44} \quad (\text{polarizadas en la dirección } [001])$$

$$\rho v_{[110]}^2 = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \quad (\text{polarizadas en la dirección } [1\bar{1}0])$$

$$\rho v_{[111]}^2 = \frac{1}{3} (c_{11} - c_{12} + c_{44}) \quad (2.23)$$

Para simetría hexagonal:

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior

$$c_{11} = c_{22}, c_{12} = c_{21}, c_{13} = c_{23}, c_{44} = c_{55}, c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$$

Las ecuaciones (2.13) para simetría hexagonal quedan:

$$\begin{aligned} [c_{11}n_1^2 + \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})n_2^2 + c_{44}n_3^2 - \rho v^2]s_{01} + [\frac{1}{2}(c_{11} + c_{12})n_2n_1]s_{02} + [(c_{13} + c_{44})n_1n_3]s_{03} &= 0 \\ [\frac{1}{2}(c_{11} + c_{12})n_2n_1]s_{01} + [\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})n_1^2 + c_{11}n_2^2 + c_{44}n_3^2 - \rho v^2]s_{02} + [(c_{13} + c_{44})n_2n_3]s_{03} &= 0 \\ [(c_{13} + c_{44})n_1n_3]s_{01} + [(c_{13} + c_{44})n_2n_3]s_{02} + [c_{44}(n_1^2 + n_2^2) + c_{33}n_3^2 - \rho v^2]s_{03} &= 0, \end{aligned} \quad (2.24)$$

Usando el sistema de coordenadas de la Fig. 2.1 veremos que la transmisión a lo largo del eje x_3 está dado por $n_1 = n_2 = 0$ y $n_3 = 1$, que dan las ecuaciones:

$$[c_{44} - \rho v^2]s_{01} = 0, \quad (2.25.a)$$

$$[c_{44} - \rho v^2]s_{02} = 0, \quad (2.25.b)$$

$$[c_{33} - \rho v^2]s_{03} = 0, \quad (2.25.c)$$

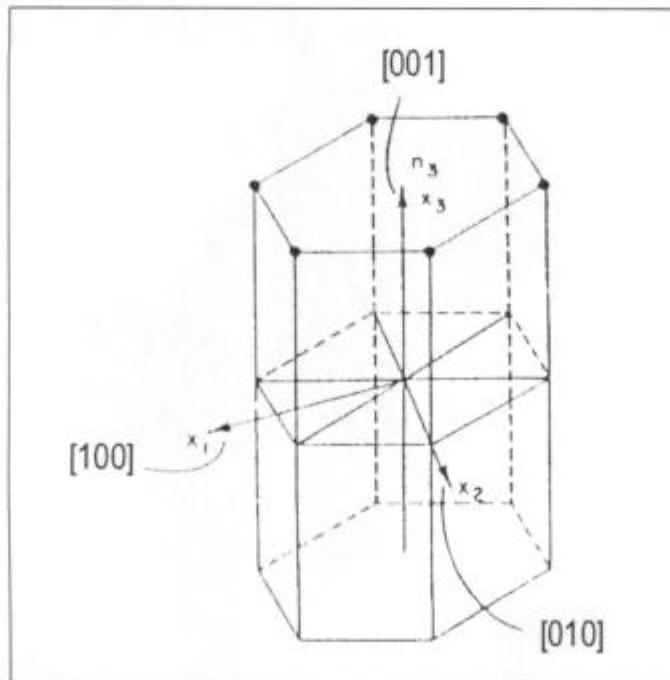


Fig. 2.1: Sistema de coordenadas para un cristal hexagonal usando ejes ortogonales.

La velocidad de una onda longitudinal propagándose por el eje x_3 estará dada por:

$$\rho v^2_{[001]} = c_{33}, \quad (2.26)$$

y la de una onda transversal propagándose por el eje x_3 por:

$$\rho v^2_{[001]} = c_{44} \quad (2.27)$$

polarizada en cualquier dirección perpendicular a x_3 .

Si $n_1 = 1$ y $n_2 = n_3 = 0$, para una onda propagándose en x_1 , las ecuaciones serán:

$$\begin{aligned} [c_{11} - \rho v^2]s_{01} &= 0, \\ [\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) - \rho v^2]s_{02} &= 0, \\ [c_{44} - \rho v^2]s_{03} &= 0, \end{aligned} \quad (2.28)$$

La velocidad de una onda longitudinal estará dada por:

$$\rho v^2_{[100]} = c_{11}, \quad (2.29)$$

y las ondas transversales por:

$$\begin{aligned} \rho v^2_{[100]} &= c_{44}, & \text{con polarización en } [001] \\ \rho v^2_{[100]} &= \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}), & \text{con polarización en } [010], \end{aligned} \quad (2.30)$$

Usando ondas longitudinales y transversales en las direcciones indicadas obtenemos c_{11} , c_{12} , c_{44} , y c_{33} . La constante c_{11} se mantiene indeterminada, y para hallarla debe usarse otra dirección. Por ejemplo se puede usar para ello una dirección a 45° entre el eje x_1 $[100]$ y el eje x_3 .

2.2. Atenuación

Las ondas elásticas que se propagan en un medio interactúan con el, en un proceso de intercambio de energía. Esto relaciona las características del medio con los parámetros de las ondas viajeras.

Si suponemos ondas armónicas planas [1][2][3][4] (siendo los planos perpendiculares a la dirección de propagación), teniendo en cuenta la interacción onda-medio, podemos escribir la magnitud de alguna cantidad como tensión, presión o desplazamiento de la forma:

$$A = A_0 e^{-\alpha x} \sin(\beta x - \omega t) \quad (2.31)$$

donde A_0 es la magnitud en el origen, β es una constante de la propagación $\beta = 2\pi f / v$, v es la velocidad de fase y f es la frecuencia.

α es la tasa de atenuación por unidad de longitud, con la que decae la onda. Este coeficiente representa los principales mecanismos atenuadores los cuales pueden analizarse por separado en dos grupos principales:

- Dislocaciones, pérdidas magnetoelásticas y termoelásticas.
- Discontinuidad en la impedancia acústica.

El primer grupo está relacionado con la **absorción de energía en el medio**. Para frecuencias del orden de los MHz este comportamiento es lineal y puede escribirse como un término:

$$\alpha_{abs} = a_1 f \quad (2.32)$$

El segundo grupo contempla la **dispersión (“scattering”) elástica** producida en la interacción de las ondas con inhomogeneidades del material. Esta dispersión dependerá de: la longitud de onda, el modo de la onda incidente, la diferencia de densidad o estructura entre el medio y la inhomogeneidad.

Se han desarrollado expresiones para el coeficiente de atenuación por dispersión en función de la frecuencia, con distinto comportamiento funcional en tres regiones de la misma.

para: $\lambda \gg \bar{D}$ Dispersión de Rayleigh: $\alpha_R = T f^4 S$ (2.33)

$\lambda \approx \bar{D}$ Dispersión Estocástica: $\alpha_s = \bar{D} f^2 \Sigma$ (2.34)

$\lambda < \bar{D}$ Dispersión Difusiva: $\alpha_D \propto \frac{1}{D}$ (2.35)

α : Atenuación (medida en nepers / u. de longitud).

S: Constante del material (Dispersión de Rayleigh).

Σ : Constante del material (Dispersión Estocástica).

T: Tamaño de grano en dimensiones de volumen (Dispersión de Rayleigh).

$\bar{D}$: Tamaño de grano promedio (Dispersión Estocástica).

2.2.1. Dispersión en una inhomogeneidad

Una onda que llega a una inhomogeneidad en un medio será dispersada. El resultado será que la discontinuidad creará otras ondas a partir de la incidente. En general una inhomogeneidad dispersará las ondas si ésta difiere en estructura o en densidad del medio que la rodea.

Las ondas dispersadas dependerán de:

- Las características de propagación en la inhomogeneidad y afuera de ésta.
- El modo de la onda incidente.
- Las condiciones de contorno en la superficie de la inhomogeneidad:

Continuidad de tensión.

Continuidad de desplazamiento.

La potencia que llevan las ondas dispersadas es la densidad de flujo saliente integrada en una esfera en la región de radiación lejana a la inhomogeneidad

2.2.2. Dispersión en los granos de un policristalino

Un policristal es un medio repleto de inhomogeneidades. Todos los granos son distintos unos de otros. Son elásticamente anisótropos y sus ejes están en cualquier orientación respecto a sus vecinos. También puede ser diferente la densidad, por ejemplo un sistema de dos fases.

El efecto más importante en la teoría de la dispersión es la anisotropía elástica que resulta de su estructura cristalina. Ésta es fundamental para la teoría de la dispersión dado que implica módulos elásticos distintos grano a grano. Eso generará inhomogeneidades en las interfases entre los mismos que serán dispersoras de las ondas elásticas aplicadas al medio.

Si existe por algún mecanismo alguna orientación privilegiada de las estructuras de los granos vecinos, esto causará un efecto notorio, dado que se alinearán las direcciones de las estructuras, por lo cual tenderá a desvanecer las inhomogeneidades y sus efectos. Otro factor de igual importancia es la distribución de tamaño de grano del medio policristalino.

La dispersión depende fuertemente del tamaño de los granos.

2.2.3. Dispersión en granos anisótropos (fórmulas)

Los mecanismos de dispersión asociados al tamaño de grano son llamados extrínsecos. Para el caso policristalino se han desarrollado expresiones para la atenuación producida por la dispersión, en función de la frecuencia, con distinto comportamiento funcional en tres regiones de la misma. Según la relación entre longitud de onda y tamaño de grano para:

$\lambda \gg D$	Dispersión de Rayleigh.
$\lambda \approx D$	Dispersión Estocástica.
$\lambda < D$	Dispersión Difusiva.

Lifshits, Parkhomovskii y Merkulov [5][6][7] crearon una teoría para calcular la atenuación sobre la base de parámetros del material. Este método tiene algunas restricciones para su validez:

1. La anisotropía de los granos debe ser pequeña.
2. No debe existir una orientación privilegiada.
3. Los granos deben ser equiaxiados.
4. El material debe tener granos de cristales simples de fase simple sin vacíos ni inclusiones.

Planteamos las soluciones para dos relaciones entre λ y $\bar{D}$, en los casos:

$$\text{I)} \quad \lambda \gg \bar{D}$$

$$\text{II)} \quad \lambda < \bar{D}$$

Merkulov especializó la solución general a los casos especiales de metales cúbicos y hexagonales. A continuación se presenta un resumen de éstas:

Caso I: Dispersión de Rayleigh

CRISTAL CUBICO

$$\alpha_l = \frac{8\pi^3 \mu^2 T f^4}{375 \rho^2 v_l^3} \left(\frac{2}{v_l^5} + \frac{3}{v_l^5} \right) \quad (2.36)$$

$$\alpha_l = \frac{2\pi^3 \mu^2 T f^4}{125 \rho^2 v_l^3} \left(\frac{2}{v_l^5} + \frac{3}{v_l^5} \right) \quad (2.37)$$

$$\mu = c_{11} - c_{12} - 2c_{44} \quad (2.38)$$

CRISTAL HEXAGONAL

$$\alpha_l = \frac{4\pi^3 \mu^2 T f^4}{450 \rho^2 v_l^3} \left(\frac{a_1}{v_l^5} + \frac{b_1}{v_l^5} \right) \quad (2.39)$$

$$\alpha_l = \frac{4\pi^3 \mu^2 T f^4}{450 \rho^2 v_l^3} \left(\frac{a_2}{v_l^5} + \frac{b_2}{v_l^5} \right) \quad (2.40)$$

$$a_1 = \frac{88}{15}\gamma^2 + 40\chi^2 + 96\eta^2 + \frac{80}{3}\chi\gamma + \frac{128}{3}\gamma\eta + \frac{320}{3}\chi\eta \quad (2.41)$$

$$b_1 = \frac{82}{15}\gamma^2 + 30\chi^2 + \frac{272}{3}\eta^2 + 20\chi\gamma + \frac{112}{3}\gamma\eta + 80\chi\eta \quad (2.42)$$

$$a_2 = \frac{41}{15}\gamma^2 + 15\chi^2 + \frac{136}{3}\eta^2 + 10\chi\gamma + \frac{56}{3}\gamma\eta + 40\chi\eta \quad (2.43)$$

$$b_2 = \frac{82}{15}\gamma^2 + 28\eta^2 + 20\chi\gamma + 8\gamma\eta \quad (2.44)$$

donde $\gamma = c_{11} + c_{33} - 2(c_{13} + 4c_{44})$, $\chi = c_{13} - c_{12}$, y $\eta = c_{44} + \frac{(c_{12} - c_{11})}{2}$

Caso II: Dispersión Estocástica

CRISTAL CUBICO

$$\alpha_l = \frac{16\pi^2 \mu^2 \bar{D} f^2}{525 \rho^2 v_l^6} \quad (2.45)$$

$$\alpha_t = \frac{4\pi^2 \mu^2 \bar{D} f^2}{210 \rho^2 v_t^6} \quad (2.46)$$

CRISTAL HEXAGONAL

$$\alpha_l = \frac{16\pi^3 a_3 \bar{D} f^2}{1575 \rho^2 v_l^6} \quad (2.47)$$

$$a_2 = \frac{41}{15}\gamma^2 + 15\chi^2 + \frac{136}{3}\eta^2 + 10\chi\gamma + \frac{56}{3}\gamma\eta + 40\chi\eta \quad (2.48)$$

Para todas las ecuaciones precedentes la notación se interpreta:

α : Atenuación (medida en nepers/unidad de longitud).

l: Onda longitudinal.

t: Onda transversal.

- v : Velocidad.
 c_{ij} : Modulo elástico del material.
 ρ : Densidad.
 T : Tamaño de grano en dimensiones de volumen (Dispersión de Rayleigh).
 $\bar{D}$: Tamaño de grano promedio (Dispersión Estocástica).
 μ, χ, γ, η : Anisotropía.

2.3. Correlación cruzada

La función correlación cruzada [8] se define como:

$$R_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \int_0^T X(t)Y(t+\tau)dt \quad (2.49)$$

donde $X(t)$ e $Y(t)$ son dos formas de onda arbitrarias, t es el tiempo y τ es un intervalo de retardo.

Reemplazando $X(t)$ por $Y(t)$ obtenemos la fórmula de la función de auto correlación:

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \int_0^T X(t)X(t+\tau)dt \quad (2.50)$$

Si los datos de interés son estacionarios, los promedios de las ecuaciones (2.49) y (2.50) existen. Como el valor central de la función de auto correlación siempre es un máximo entonces: $R_{xx}(0) \geq R_{xx}(\tau)$ para todo τ

Si analizamos la propagación de una onda podemos definir una función que opera en el k -ésimo camino de propagación sobre la señal de entrada $X(t)$, esa función es H_k . Entonces la señal de salida resultante será:

$$Y(t) = \sum_k H_k X(t) + A(t) \quad (2.51)$$

donde $A(t)$ es el ruido aleatorio de la señal.

Se analiza el caso de dos señales, una de entrada y otra de salida que es consecuencia del operador H. Por ejemplo sea una onda $X(t)$ que entra en un medio y se modifica al atravesarlo por H dando una función de salida $Y(t)$.

Consideremos el camino simple inicial (k=1):

$$Y(t) = HX(t) + A(t) \quad (2.52)$$

Supongamos el caso donde la señal de salida podría estar retardada, atenuada o invertida:

$$HX(t) = \pm DBX(t) \quad (2.53)$$

Los signos $\pm$ corresponden a la posible inversión de la señal de salida.

D: es el operador retardo temporal.

B: es el operador atenuación.

El tiempo de retardo está relacionado con la velocidad de propagación de la onda a través de una muestra de largo $2L$ por la ecuación: $T = 2L / v$ (2.54)

El operador atenuación B es en general función de la frecuencia. Si suponemos que no distorsiona mucho la forma de $X(t)$ podemos aproximarlos por una constante b .

$$Y(t) = HX(t) = \pm bDX(t) = \pm bX(t - 2\frac{L}{v}) \quad (2.55)$$

Sustituyendo (2.55) en (2.49), a menos de la atenuación b, y el signo:

$$R_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \int_0^T X(t)X(t + \tau - 2\frac{L}{v})dt \quad (2.56)$$

Esa función es equivalente a la función auto-correlación $R_{xx}(\tau_1)$ donde:

$$\tau_1 = \tau - 2\frac{L}{v} \quad (2.57)$$

Capítulo 3

El Método de Pulso Eco

En este capítulo se describe una técnica de medición ultrasónica llamada “Método de Pulso-Eco”. El funcionamiento de este método de medición es el siguiente: Se excita un transductor electroacústico mediante un pulso eléctrico, y este lo convierte en un pulso ultrasónico, el cual se propaga a través de la probeta a medir, la cual está acoplada acústicamente al transductor. En ésta se producen múltiples rebotes de las ondas entre las caras (que deben ser paralelas) perpendiculares a la dirección de propagación. Los ecos producidos por los rebotes vuelven al transductor y se convierten nuevamente en una muy débil señal eléctrica que es amplificada y registrada.

En la primer sección del capítulo, llamada “Medición de ultrasonido por el método de pulso eco”, se describe la implementación general de la técnica separando la medición del coeficiente de atenuación, y la medición de la velocidad de propagación con sus distintos métodos de implementación, enfatizando los dos métodos empleados en las mediciones de esta tesis, que fueron los de superposición y correlación cruzada.

En la segunda sección del capítulo, llamada “Pérdidas en la medición” se analizan los factores que pueden producir errores en la medición de la atenuación, y cómo se pueden solucionar, haciéndolos despreciables o por corrección de los valores. Se hizo hincapié en la descripción de los mecanismos de las pérdidas por difracción y por falta de paralelismo, que son dos importantes factores de error en el tipo de mediciones que se hicieron en este trabajo .

3.1. Medición de ultrasonido por el método de pulso eco.

Este método consiste en enviar un pulso acústico de corta duración y alta frecuencia a través de un material de caras paralelas, y recibir los sucesivos rebotes, o ecos, en el interior del mismo (Fig. 3.1), que de acuerdo a la ecuación (2.31) se irá atenuando exponencialmente en amplitud (Fig. 3.2)[2].

La forma de enviar las ondas de tensión a través del material se basa en la excitación de un transductor que convierte señales eléctricas, creadas por un sistema generador y modulador de ondas electromagnéticas, en ondas de tensión acústicas.

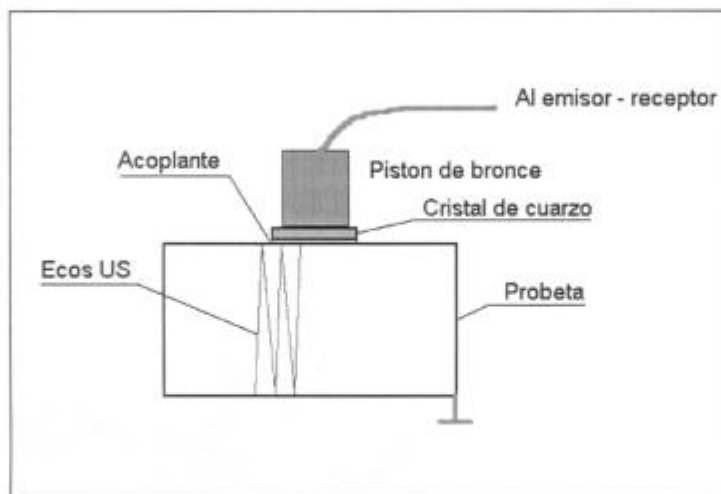


Fig. 3.1: Montaje transductor-acoplante-probeta. Reflexión de ecos.

Las ondas acústicas pasan a través de un acoplante acústico que se coloca entre el transductor y la probeta, debido a que la gran impedancia acústica del aire se comporta como una discontinuidad de impedancia acústica.

Una parte del frente de onda producido por el transductor rebota en la superficie superior de la probeta y vuelve hacia el transductor, este eco es desechado. La otra parte sigue camino dentro de la probeta hasta chocar con la superficie inferior y regresa. Nuevamente una parte del frente de onda sale a través de la superficie superior, atraviesa el acoplante y excita muy débilmente al transductor, que genera una pequeña señal eléctrica que es amplificada para convertirse en el primer eco observado. La otra parte del frente de onda rebota en la cara superior y sigue propagándose dentro del material dando origen al resto de los ecos en un proceso reiterativo. Los sucesivos ecos convertidos en señal

eléctrica y amplificados pueden ser visualizados por medio de un osciloscopio, medidos por medio de un módulo registrador, y digitalizados con una computadora.

Las señales resultantes características del proceso de múltiples rebotes son dos:

- La señal de radiofrecuencia llamada “señal de RF”. Está conformada por el pulso emitido, que se caracteriza por su forma de campana “modulando” una onda de tipo senoidal, del orden de los megahertz, y a continuación de este, los pulsos obtenidos de los sucesivos rebotes en el fondo de la probeta, antes mencionados. Una señal de este tipo es visualizada en la imagen de la izquierda de la Fig. 3.2. Esta señal es principalmente utilizada para la medición de velocidad.
- La señal llamada “señal de video”. Se obtiene mediante el filtrado y rectificado de la “señal de RF”, dando como resultado la mitad superior de la envolvente de la misma. Una señal de este tipo es visualizada en la imagen de la derecha de la Fig. 3.2. Esta señal es principalmente utilizada para la medición de atenuación. Cada pico de la señal llamada de “video” representa un rebote dentro de la probeta.

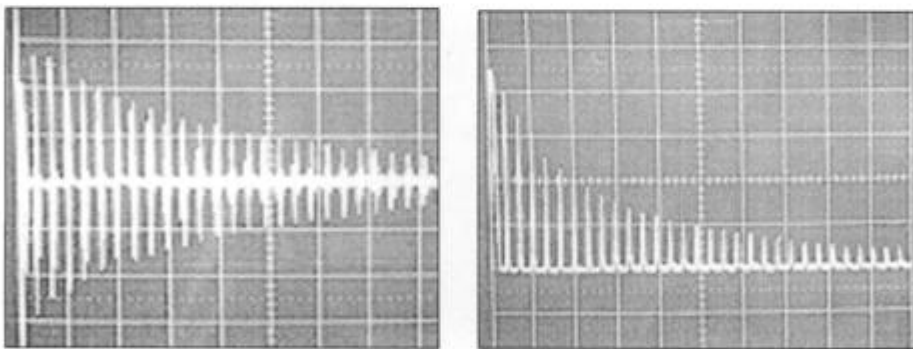


Fig. 3.2: Señales visualizadas en el TRC de un osciloscopio digital. La imagen del lado izquierdo corresponde a la señal de radiofrecuencia o “RF”, mientras que la del lado derecho representa la envolvente rectificada llamada señal de “video”.

El método descrito cuando se implementa con solo un transductor, que cumple las funciones de enviar y recibir las ondas de ultrasonido, se denomina “de transductor simple”. Existen otras configuraciones posibles. Por ejemplo aquella en la cual se envían las ondas por medio de un transductor en una de las caras de la probeta y se reciben con otro transductor en la cara opuesta.

Además el montaje del transductor puede ser de distintas maneras. Una de ellas es por “montaje directo” que es el transductor sobre la probeta con una fina capa de algún acoplante entre ambos. También puede ser un “montaje a través de un buffer” o separador sólido, de longitud y características conocidas. Otra forma muy utilizada y óptima en laboratorio es el “acople por inmersión en agua”, que consiste en sumergir la probeta en un recipiente, y colocar sumergido a una distancia conocida el transductor (de características particulares para actuar bajo el agua).

Dependiendo de las características del medio, y del tipo de medición, se pueden modificar condiciones de la experiencia para lograr una cantidad de ecos que permitan una buena resolución.

En general dependiendo del tamaño del cristal y de la longitud de onda (que depende de la frecuencia y la velocidad), los primeros ecos estarán en lo que se denomina campo cercano y los siguientes en el campo lejano, a efectos de alteraciones que aparezcan en el campo cercano por efectos de la difracción. Hay otros diversos factores que alteran la medición, varios de los cuales serán estudiados más adelante en este capítulo.

A continuación analizaremos por separado cómo se efectúan las mediciones de atenuación y velocidad para el método de pulso eco.

3.1.1. Medición de atenuación

El decaimiento exponencial en la amplitud de los sucesivos ecos producidos por los rebotes de las ondas de tensión elásticas en el fondo de la probeta, está caracterizado por el coeficiente de la exponencial decreciente, el cual está íntimamente relacionado con características del material. Por lo tanto el método consistirá en medir de alguna manera ese coeficiente de decaimiento exponencial también llamado “coeficiente de atenuación” según vimos en el capítulo anterior [1][2][9][10].

Las formas de medir este decaimiento son variadas y se hacen a partir de la señal de “video”. Esto puede ser por medio de un módulo registrador de la atenuación que forma parte del equipo de ultrasonido típico utilizado en laboratorio; este dispositivo permite elegir dos o más ecos de la señal de video, y por medio de un circuito analógico logaritmador, obtener una medición del coeficiente de la exponencial. Otra forma más primitiva es a partir de la señal visualizada en el osciloscopio tomar los valores de tiempo y

amplitud medidos en la pantalla, y luego ajustarlos manualmente a una exponencial y de ella sacar el coeficiente. Los métodos más modernos son a partir de la digitalización de la señal de video, por medio de placas digitalizadoras, o de osciloscopios digitales (con la posibilidad de adquisición de datos); se procesan los datos obtenidos mediante programas matemáticos de ajuste, y de esta forma se obtiene rápidamente y con buena precisión matemática el coeficiente de atenuación.

3.1.2. Medición de velocidad

La señal de “video” por ser filtrada y rectificadora pierde información respecto de la de “RF”. La medición de velocidad permite mayor sensibilidad que la de atenuación, motivo por el cual queremos la totalidad de la información entregada por las mediciones de las ondas. Por esta razón se utiliza la señal de RF para la medición de la velocidad de propagación de las ondas de ultrasonido [2].

Durante el viaje de un pulso, desde que entra en la probeta hasta que sale el primer rebote en el fondo, el pulso viajó dos veces el espesor de la probeta en un tiempo t que puede ser medido con un osciloscopio. El espesor puede ser medido con gran precisión, por lo tanto podremos conocer con mayor exactitud la velocidad de propagación del pulso cuanto mayor sea la exactitud en la medición del tiempo. La medición de la velocidad se resume a la medición del tiempo de vuelo del pulso entre dos ecos.

La medición de este tiempo lleva consigo problemas intrínsecos como por ejemplo la difracción [11], o un acoplamiento deficiente. Esta última puede causar errores apreciables si no puede minimizarse, en especial si la unión entre el transductor y la probeta se realiza en un rango grande de temperaturas (no es el caso particular de este trabajo).

Hay distintos métodos para determinar el tiempo entre ecos dentro de la técnica de pulso eco. De una cantidad de métodos encontrados en la bibliografía [1][8][14], escogimos para realizar todas las mediciones de velocidad de propagación de ondas longitudinales en este trabajo los siguientes métodos [12][13]:

- **Método de Superposición (“Overlap Method”)**
- **Método de Correlación Cruzada (“Cross-correlation Method”)**

El primero fue elegido por ser el más sencillo y por razones “históricas”, mientras que el segundo se eligió por su facilidad de implementación (luego de desarrollado el método de aplicación), por su bajo error respecto de otros métodos [14], y además por características que se detallaran en puntos siguientes.

3.1.2.1. Método de Superposición (“Overlap method”)

Uno de los primeros métodos precisos fue el de superposición de ecos. Consiste en fijar uno de los ecos, y por medio de un sistema electrónico de retardo temporal digital ajustable con un vernier, desplazar el otro eco hasta superponerlos completamente [11][12][13].

Hay casos en los cuales este método no es demasiado preciso. Es en aquellos en los cuales el eco se atenúa y se deforma demasiado al viajar por el material, haciéndose difícil el concepto de superposición. Por ejemplo cuando se caracterizan materiales policristalinos en ciertas circunstancias, se obtienen señales en las cuales un eco aparece distorsionado respecto del anterior, por lo que se vuelve difícil la superposición.

A partir de la digitalización de señales eléctricas por medio de computadoras aparecieron métodos más eficientes para afrontar señales ruidosas o deformadas.

Utilizando señales digitalizadas también podemos aplicar superposición desplazando por medio de un software adecuado un pulso respecto del otro hasta hacerlos coincidir (Fig. 3.3), y midiendo ese desplazamiento relativo.

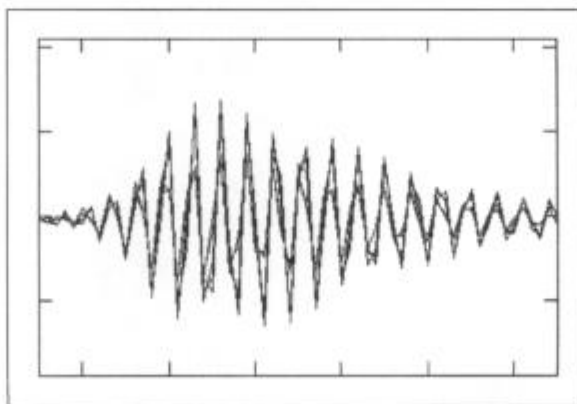


Fig. 3.3: Superposición digital de ecos. Los ejes de coordenadas representan amplitud vs. tiempo.

3.1.2.2. Método de correlación cruzada

Un método muy utilizado es el de correlación cruzada (Sección 2.3) [8] en el cual se elimina el concepto de criterio arbitrario al definir la superposición. En este caso no hace falta seleccionar que ecos son aceptables por sus “bondades” y cuales rechazamos.

El método se basa en la función correlación cruzada de dos señales en el dominio temporal. Los detalles de esta teoría podemos verlos en el capítulo anterior, Sección 2.3. En paquetes de utilitarios matemáticos, como por ejemplo el Matlab, podemos encontrar la forma de ejecutar los cálculos de la correlación cruzada de manera sencilla.

La función correlación cruzada tiene un máximo en el dominio temporal. El desplazamiento de este máximo relativo a un cero de referencia da un intervalo de tiempo, el cuál es la diferencia de tiempos entre dos ecos.

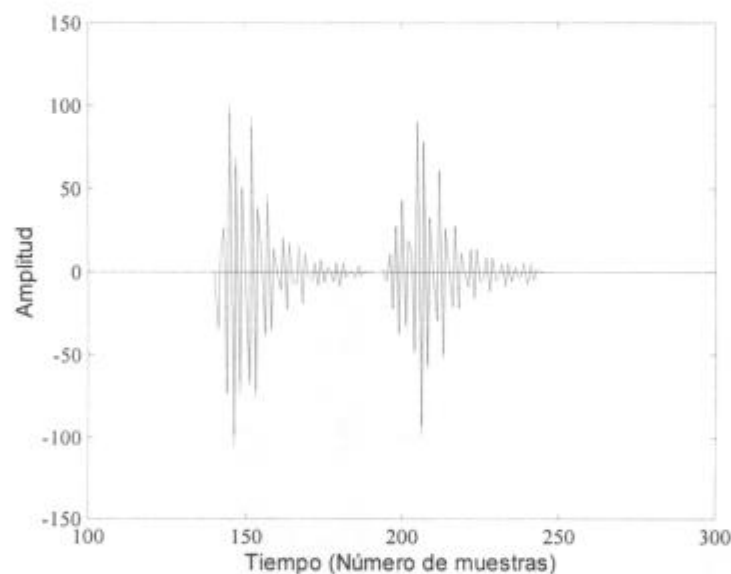


Fig. 3.4: En esta figura se pueden observar dos ecos sucesivos, los cuales han sido distorsionados en el paso por el material. En este caso la superposición sería poco precisa. $SR=25\text{Ms/s}$.

En la Fig. 3.4 podemos ver un caso concreto de dos ecos sucesivos, donde se ve que el segundo eco ha sido distorsionado respecto del primero por el paso de la onda por el material. Esta razón hace que el método de superposición no sea conveniente para medir la velocidad de propagación, ya que al superponer ambos ecos no habrá coincidencia de las ondas y aparecerá una subjetividad en el criterio de decisión de cómo superponer los ecos.

En la Fig. 3.5 se observa la señal tratada por correlación cruzada. En las Fig. 3.4 y Fig. 3.5 se representa la escala de tiempo de la medición digital en bytes. Podemos ver en la Fig. 3.5 que es muy simple determinar los máximos de la función de correlación sobre el eje temporal y en este caso la resolución es mucho mejor que la que tendríamos en el método de superposición (Fig. 3.4).

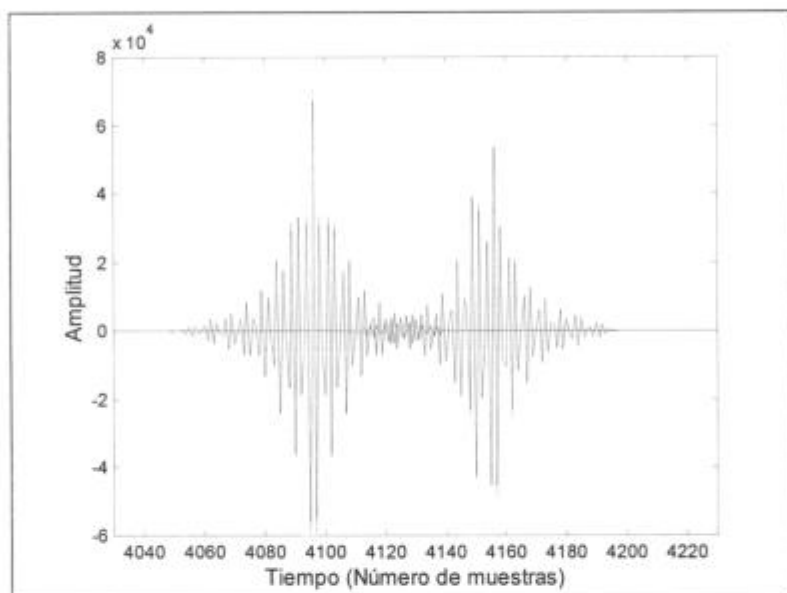


Fig. 3.5: En este caso se observa una señal tratada por correlación cruzada. El tiempo de viaje está dado por la diferencia entre máximos de las funciones. $SR=25\text{Ms/s}$.

3.1.2.3. Otros métodos para el cálculo de la velocidad

Podemos nombrar otros métodos menos utilizados (que no fueron usados en este trabajo) de procesamiento de las señales de “RF” obtenidas, para calcular la velocidad [14], estos son:

- Método de la pendiente de fase (“Phase slope Method”).
- Transformada de Hilbert.
- Cepstrum.
- Onditas.

3.2. Pérdidas en la medición

Los factores causantes de pérdidas en la energía ultrasónica en los materiales puede clasificarse en dos tipos [1][2]:

- Pérdidas con interés físico ligadas a las propiedades físicas del material.
- Pérdidas aparentes relacionadas con los métodos y condiciones de medición

El primer tipo de pérdidas ya ha sido analizado en el capítulo anterior. En esta sección analizaremos el segundo, las pérdidas aparentes las cuales podemos clasificar en pérdidas por:

- **Difracción.** Debida al tamaño finito del transductor existe un campo de difracción y las ondas no son realmente planas (ni esféricas). Las correcciones de estos efectos tienen en cuenta la divergencia del haz, y además el hecho que la onda de eco recibida que no es plana, es detectada en una superficie plana.
- **Falta de paralelismo.**
- **Acoplamiento deficiente.**
- **Efectos de borde en las paredes de la muestra.** Los modos de conversión en las paredes de la muestra dan como resultado efectos de interferencia en el patrón de ecos, los cuales causan problemas en las mediciones de atenuación y velocidad.

3.2.1. Pérdidas por difracción

Cuando excitamos eléctricamente el transductor se produce un patrón de radiación de ondas mecánicas que viajan por la muestra. En general esta radiación no se confina en una región cilíndrica de un haz colimado. Por la naturaleza finita del transductor el haz se abre, y se produce un campo de difracción cuya naturaleza se determina experimental y analíticamente, a partir de lo cual se estiman las correcciones necesarias para obtener resultados correctos. Los errores por difracción pueden ser muy importantes siendo el peor de los casos a baja frecuencia con transductores pequeños.

El efecto se hace bien notorio en materiales con baja atenuación, como un decrecimiento no exponencial de los ecos (Fig. 3.6). En condiciones óptimas aparecerá un máximo en el patrón de ecos en una distancia del transductor de aproximadamente a^2/λ donde a es el radio del transductor y λ es la longitud de la onda ultrasónica. El comportamiento no exponencial se relaciona con la difracción por la ubicación del máximo cerca de a^2/λ .

Se supone que el transductor vibra de manera uniforme y armónica como un pistón circular y que la respuesta eléctrica es proporcional a la presión promedio sobre el transductor para todo tiempo.

Para calcular correcciones a la atenuación por difracción se estudia el caso de una fuente tipo pistón en un medio que se considera como un fluido ideal, semi-infinito. [15]

Se busca una solución de la ecuación de ondas:

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi = 0 \quad (3.1)$$

que satisfaga las condiciones de contorno en $z=0$:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial n} = \text{constante} \quad \text{para } x \leq a \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial n} = 0 \quad \text{para } x > a \quad (3.3)$$

donde Ψ es el potencial velocidad y n es la normal al contorno plano en el medio, positiva en dirección hacia el medio.

Suponiendo que hay un transductor emisor y otro receptor para hacer más general el caso, la determinación de la presión promedio sobre el transductor estará dada por:

- la integración sobre el contorno de la fuente para obtener el campo de difracción en el punto de interés.
- la integración sobre el campo que actúa sobre el transductor receptor para obtener la respuesta del mismo.

A partir de las ecuaciones (3.1)-(3.3) varios autores [16][17] calcularon la presión rms y la presión máxima, y graficaron ambas.

Las variaciones de fase sobre la superficie del transductor causan una atenuación aparente. $p_{\max}$ es el máximo valor de la integral de la presión $p(x, y, z, t)$ sobre el área del cristal durante un periodo. La presión es función de la cantidad ka , por lo que se elaboran curvas para $ka = \text{constante}$, variando ese número se obtienen curvas similares. De

las curvas de $p_{\max}$ en función de la distancia al transductor, se extraen resultados que concuerdan con valores experimentales [15]. En esas curvas se observan picos en función de la posición axial (medida en cantidades de (a^2 / λ)) en los valores:

$0.73(a^2 / \lambda)$	Débil.
$1.05(a^2 / \lambda)$	Fuerte.
$2.4(a^2 / \lambda)$	Débil a bajas frecuencias.

Se demuestra experimentalmente que este análisis no sirve para ondas transversales.

Debido a la difracción el patrón no es una curva exponencial pura sino que tiene alteraciones. Para medir el coeficiente exponencial se ajusta a partir del primer eco y de alguno de los picos (en $1.05(a^2 / \lambda)$ o en $2.4(a^2 / \lambda)$). Entonces el valor medido debe ser corregido. A bajas frecuencias y materiales muy atenuantes las correcciones son grandes. Papadakis [18][19] mostró tales correcciones.

En la Fig. 3.6 se ve el efecto de la difracción sobre un tren de ecos que debería tener un decrecimiento exponencial.

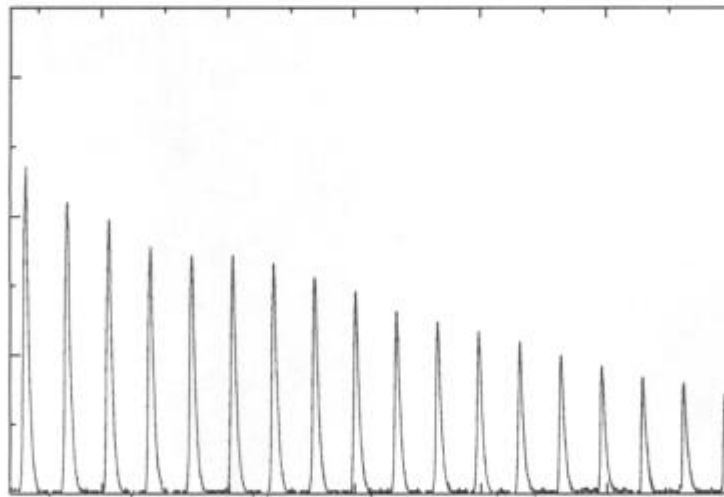


Figura 3.6: Señal de video con efectos de difracción. Se deteriora el comportamiento exponencial.

Considerando:

- n: n-ésimo eco en el pico elegido.
- db_a : Pérdida causada por la atenuación.

db_d : Pérdida causada por la difracción.

db_n : Pérdida medida en el n -ésimo eco relativa al cero en la escala de decibeles (tomada arbitrariamente como la altura del pico sin difracción).

La pérdida total será:
$$db = db_a + db_d \quad (3.4)$$

donde
$$db_n = db_n(\alpha) + db_n(d) \quad (3.5)$$

La atenuación medida α' será:

$$\alpha' = \frac{\Delta_{(db)medida}}{\Delta z} = \frac{db_n - db_1}{\Delta z} = \frac{db_n(\alpha)}{2(n-1)L} + \frac{db_n(d) - db_1(d)}{2(n-1)L} \quad (3.6)$$

donde L es el ancho de la muestra en cm.

La atenuación del material α se define como:

$$\alpha \equiv \frac{db_n(\alpha) - db_1(\alpha)}{2(n-1)L} = \frac{db_n(\alpha)}{2(n-1)L} \quad (3.7)$$

$$\alpha \equiv \alpha' - \frac{db_n(d) - db_1(d)}{2(n-1)L} = \alpha' - \alpha_d \quad (3.8)$$

$$\alpha_d = \frac{db_n(d) - db_1(d)}{2(n-1)L} \text{ (dB/cm)} \quad (3.9)$$

con
$$n = s_p(a^2 / \lambda) / 2L \quad (3.10)$$

siendo $s_p = 0.73, 1.05$ o 2.4 las posiciones de los picos.

3.2.2. Reflexiones en las paredes

Cuando el haz se expande tanto que llega a las paredes de la probeta, la energía reflejada vuelve al haz principal. Entonces se produce en las paredes algún modo de

conversión el cual produce ecos intermedios usualmente pequeños. Podemos ver en la Fig. 3.7 la situación geométrica de este caso.

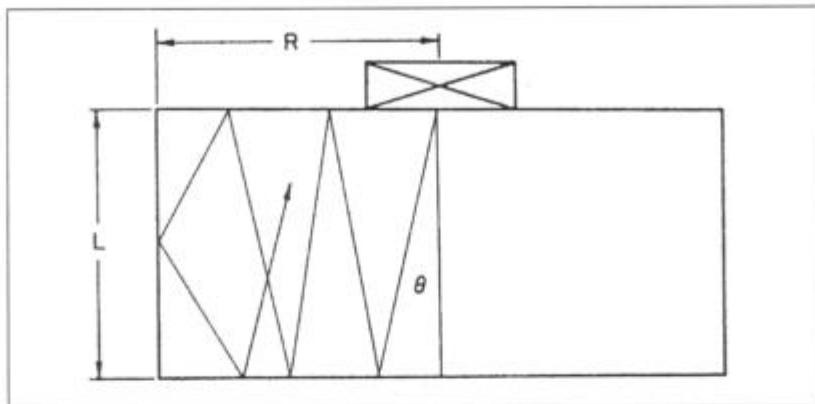


Figura 3.7: Reflexión en las paredes de la probeta.

Estas condiciones son propicias para que se produzca interferencia entre las ondas reflejadas por ambas caras de la probeta y por aquellas ondas que toman un camino más largo al reflejarse en las paredes. Experimentalmente se observa la existencia de tal fenómeno. La interferencia se visualiza como máximos y mínimos en el patrón de ecos.

3.2.3. No-paralelismo y efectos de cuña

Las mediciones ultrasónicas se hacen por medio de un transductor, el cual es sensible a la fase. Dado que la cantidad medida es una respuesta del transductor, las variaciones que ocurren por cualquier razón sobre el área del transductor producen interferencia.

Cuando la atenuación de un sólido es medida por el decrecimiento en la amplitud de un pulso de alta frecuencia, reflejado a ambas caras de la probeta, aparece una fuente de error debida a la dificultad de obtener caras perfectamente paralelas. Si la onda se refleja en un pequeño ángulo (Fig. 3.8), llega al transductor con cierto ángulo, que eco tras eco se incrementa. Consecuentemente los diferentes elementos de superficie del transductor detectan diferentes fases de la onda. Esta fuente de error ha sido estudiada analítica y experimentalmente [20].

Se ha encontrado que a mayor frecuencia deben ser mayores los requerimientos de paralelismo entre las superficies de la probeta.

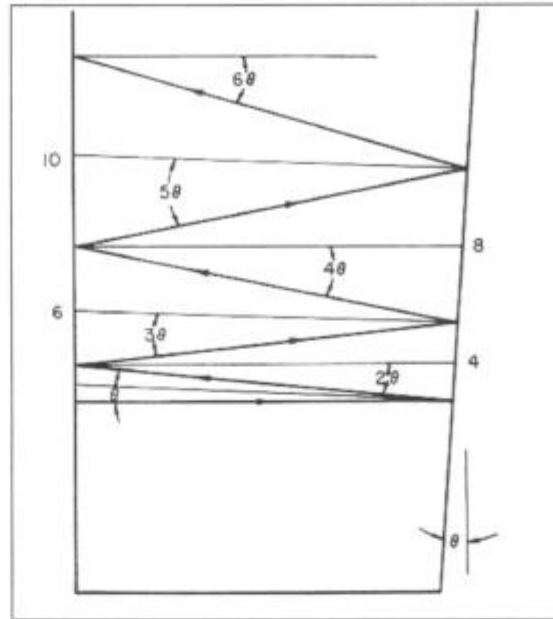


Figura 3.8: Efecto de no paralelismo.

Analizaremos la respuesta en frecuencia de un transductor circular en el n -ésimo eco. Después de n ecos la onda plana se aproxima al transductor con un ángulo entre la normal al transductor y la dirección de propagación de:

$$\phi = 2n\theta \quad (3.11)$$

ϕ : es el ángulo entre el frente de onda plana y el transductor.

θ : es el ángulo de no-paralelismo.

La variación en fase que ve el transductor en función de la distancia x del centro del mismo está dada por $kx\phi$ donde asumimos ϕ pequeño.

La amplitud inicial de desplazamiento del transductor:

$$u(0, t) = e^{i\omega t} \quad (3.12)$$

El desplazamiento luego de $2n$:

$$u(2nL, t) = e^{i(\omega t + k2nL + kx\phi)} \quad (3.13)$$

El desplazamiento promedio en el transductor es:

$$u = (\pi a^2)^{-1} \int_S u d\sigma \quad (3.14)$$

Realizando sustituciones y definiendo la función de Bessel $J_n(z)$, llegamos a que:

$$u = \text{sen}(\omega t + 2knL) \left(\frac{2J_1(2kan\theta)}{2kan\theta} \right) \quad (3.15)$$

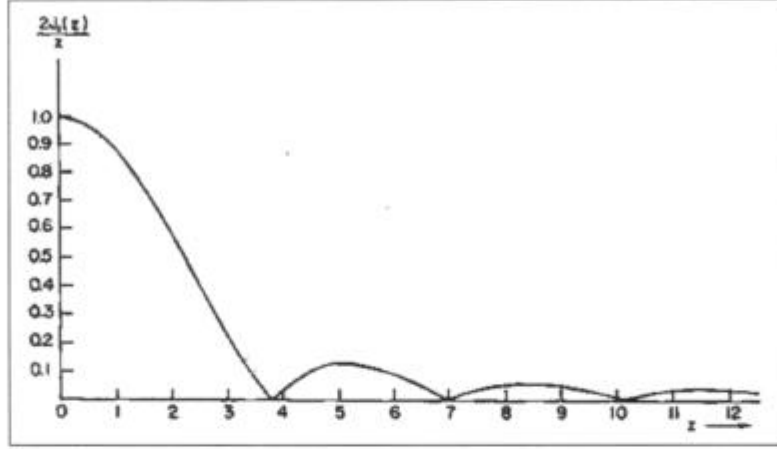


Fig. 3.9: Función de Bessel producida por el no paralelismo.

La amplitud del patrón de ecos estará gobernada por la envolvente que se observa en la Fig. 3.9:

$$\left(\frac{2J_1(2kan\theta)}{2kan\theta} \right) \quad (3.16)$$

En los ceros de la función de Bessel tendremos total interferencia. La localización de esos ceros es función de la longitud de onda, el radio del cristal, el número de eco, y el ángulo de cuña.

La atenuación causada por el no-paralelismo de las caras calculada del patrón de ecos observado experimentalmente puede ser restada a la atenuación medida para obtener la atenuación real.

A continuación analizamos cómo afecta el no-paralelismo en los casos:

- Sin atenuación.
- Con alta atenuación.

Para el primer caso consideramos la curva de la Fig. 3.9 en la cual observamos que el segundo máximo se encuentra en $x = 5.1$ con un valor del 13% del valor del máximo principal. Podemos escribir esta atenuación en decibeles (dB):

$$0.13 = e^{-\gamma} \text{ entonces } \gamma = 2.04 \text{ nepers o } \gamma = 17.7 \text{ dB}$$

La atenuación por eco será: $\alpha = \gamma / n$ (3.17)

donde n es el número de ecos en el intervalo entre 0 y 5.1 (segundo máximo).

Entonces podemos escribir la atenuación por eco:

$$\alpha = \frac{\gamma}{n} = \left(\frac{17.7}{5.1} \right) (2ka\theta) \cong 8.7 \times 10^{-5} va\theta \quad (3.18)$$

Con alta atenuación ya no podemos localizar el segundo eco por lo tanto debemos hacer un tratamiento distinto para calcular la atenuación por no-paralelismo.

Como $z = 2kan\theta < 1$ desarrollamos:

$$\frac{2J_1(z)}{z} \cong 1 - \frac{z^2}{8} + \dots \cong e^{\log(1 - \frac{z^2}{8})} \cong e^{-\frac{z^2}{8}} \quad (3.19)$$

Esta fórmula nos da un buen estimado de la componente por no-paralelismo de la fracción de atenuación medida.

Podemos calcular el paralelismo requerido para acotar el error en una medición:

$$x = 2Ln = vt \quad (3.20)$$

donde x es la distancia que viaja el n -ésimo eco a través de la probeta, L es el ancho de la probeta, v es la velocidad del sonido y t es el tiempo del viaje.

Entonces

$$\frac{z^2}{8} = \beta t = \frac{8.68\pi^2 v^2 a^2 \theta^2 n}{vL} \quad (3.21)$$

donde β es la atenuación aparente causada por no-paralelismo en decibels por unidad de tiempo.

3.2.4. Pérdidas por acoplamiento

Son efecto del acople entre el transductor y la probeta. Son la causa de uno de los más importantes factores de error de la medición de atenuación. Existen métodos para acotar el valor de la atenuación producida por la capa acoplante [1].

Capítulo 4

Método Experimental

En este capítulo se desarrolla en primer lugar el proceso de construcción de probetas de Zry-4, que fueron cargadas con distintas cantidades de hidrógeno. En segundo término, el método de caracterización por ultrasonido de las probetas, para tratar de encontrar alguna relación entre los hidruros de circonio, y alteraciones en los parámetros de las ondas ultrasónicas.

En la Sección 4.1 llamada “Construcción de las probetas”, se detalla la construcción de catorce probetas a partir de una barra de Zry-4. Se describe la hidruración homogénea de once de ellas mediante un método de carga gaseosa de hidrógeno. Se hidrura la superficie, y luego se distribuyen los hidruros al volumen mediante un tratamiento térmico. Las cargas de las probetas van de los 13.6 a los 516.7 ppm de hidrógeno, y los valores referidos en todo el trabajo son relativos a un nivel de hidruración base del material inicial con el que se construyeron las probetas, que se estima en 20 ppm, pero que no fue determinado mediante mediciones. Por ello se habla de hidrógeno agregado y no de una cantidad total en los hidruros. Tres probetas fueron dejadas sin cargar, dos de ellas como patrones de los tratamientos térmicos realizados en el proceso de homogenización de los hidruros de circonio cargados superficialmente. Se pueden observar las metalografías de todas las probetas para verificar las cargas.

En la Sección 4.2 llamada “Técnica de ultrasonido”, se describe el proceso de medición de la velocidad y la atenuación de ondas longitudinales de 10 y 30 MHz que se propagan a través de las probetas. Previamente se hace una descripción del sistema de medición y de su funcionamiento. Luego se describen detalles de la medición, particularizando lo analizado en el capítulo anterior del método de pulso eco, a la medición en concreto de las probetas hidruradas.

4.1. Construcción de las probetas

Las probetas fueron cargadas con hidrógeno bajo la dirección de la Dra. Gladys Domizzi en el Laboratorio de Daño por Hidrógeno de la Unidad de Actividades Materiales del Centro Atómico Constituyentes, de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Se partió de una barra de Zry-4 laminada y recocida. Se supuso y se corroboró con metalografías de distintos sectores de la misma que su microestructura fuera uniforme a lo largo de la barra, y además de grano equiaxiado. La barra de aproximadamente 500 mm de longitud, 23 mm de ancho y 10 mm de espesor fue cortada en probetas de 27.0 x 23.0 x 6.4 mm. Estas probetas fueron nominadas con letras A, B, C, etc. según su orden de corte de la barra. Todas las probetas se rotularon de manera tal de conservar la información de su ubicación y posición relativa en la barra.

Una a una fueron cargadas con hidrógeno mediante un método de carga gaseosa. Se indujo la formación de hidruros de circonio en el interior de las probetas para simular distintos niveles de hidruración en servicio. En total se cargaron 11 probetas, desde 13.6 ppm hasta un valor de aproximadamente 520 ppm. Además, tres probetas fueron dejadas sin hidrurar como patrones. La primera de ellas como material virgen, la segunda con los tratamientos térmicos de difusión para nueve de las probetas, y la tercera como patrón de un tratamiento térmico a temperatura mayor para el caso de la probeta de mayor carga.

Basándonos en los fundamentos, ecuaciones y tablas de valores, que pueden encontrarse en el Apéndice A, extraído y resumido de la Tesis Doctoral de la Dra. Domizzi[21], se efectuó el procedimiento de carga.

Para realizar la carga gaseosa de las probetas, se depositó una película superficial de paladio, que eliminaba la barrera producida por el óxido de temperatura ambiente que impedía la penetración del hidrógeno, permitiendo una rápida *permeación*. De esta manera se produjo la hidruración superficial de las caras de mayor área (eliminando el paladio de las otras caras). Para obtener una distribución uniforme de hidruros en todo el espesor de las probetas se realizaron tratamientos a diferentes temperaturas, menores que la del eutectoide ($T < 550^{\circ}\text{C}$), pero lo suficientemente altas para lograr la difusión de hidrógeno en tiempos “razonables”.

El procedimiento para cada probeta fue el siguiente:

Se pesó la probeta en una balanza de 0.00001g de precisión.

Se realizó el depósito de la capa de paladio en la superficie de la probeta, mediante un método electrolítico (Fig.4.1). Para ello se sumergió la probeta en una solución acuosa de cloruro de paladio y se hizo circular una corriente de 2 mA/cm^2 durante 20 minutos a una temperatura entre 45-50 °C, lo que produjo un espesor de $1 \mu\text{m}$. Se enjuagó y se secó con acetona y aire caliente.

Se eliminó el paladio de las cuatro caras de menor área para evitar su hidruración.

Se pesó nuevamente la probeta con la capa de paladio.



Figura 4.1: Probeta en proceso de depósito de capa superficial de paladio

El sistema utilizado para la carga gaseosa de las probetas se puede observar en la Fig. 4.2. Este dispositivo constaba de un tubo que era la cámara donde se cargaba la probeta, un sistema de válvulas que lo comunicaban con la entrada de gases y con una bomba de vacío, un horno en el cual se insertaba el tubo, y sistemas de control de temperatura y registradores de presión y temperatura.

Se colocó la probeta en el dispositivo.

Se realizó vacío de 10^{-5} torr mediante una bomba de vacío turbo molecular.

Se llevó el horno a temperatura T de carga, una vez alcanzada la misma, se insertó el tubo en el interior del horno. Se dejó la cámara en vacío estático y se abrió la válvula

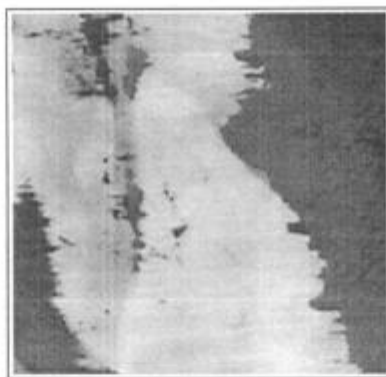


Fig. 4.3: Fotografía de la superficie de la probeta con la capa de paladio en proceso de remoción.

Se volvió a pesar la probeta y se comparó con el peso inicial obteniendo otra referencia del valor de la cantidad de hidrógeno de la carga realizada.

Luego se realizó un tratamiento de homogenización a $(410 \pm 10)^\circ\text{C}$ en las primeras nueve probetas hidruradas (A, B, C, D, E, F, H, I y J), a 537°C en las probetas M y N, y a $(543 \pm 3)^\circ\text{C}$ las probetas L y P, siendo las probetas N y P testigos sin carga para comprobar que no se hubieran producido cambios en la estructura por realizar los tratamientos a temperaturas cercanas a la del eutectoide (550°C). Para este tratamiento se colocó nuevamente la probeta en el horno durante el tiempo necesario dado por las ecuaciones de difusión (para una T dada) para homogeneizar la distribución de hidruros en volumen. La capa de óxido observada previamente en la Fig. 4.3 resultaba beneficiosa para evitar que el hidrógeno pudiera escapar de la probeta durante la homogeneización.

La Tabla 4.1 indica la cantidad aproximada de hidrógeno incorporado a cada probeta, calculada de dos maneras distintas. La primera mediante la diferencia entre las presiones iniciales y final durante la carga, y la otra mediante las diferencias de peso inicial y final.

Las fórmulas utilizadas para los cálculos se enuncian a continuación:

Para diferencias de presión:

$$ppm_p = \frac{PM_H 10^6}{m_{Zr} R} \left(\frac{p_i}{T_i(K)} V_{balón} - \frac{p_f}{T_f(K)} (V_{cam+balón}) \right)$$

Adonde PM_H representa al peso molecular del hidrógeno, m_{Zr} la masa de zircaloy, R la constante universal de los gases, p_i la presión inicial, p_f la presión final, T_f temperatura final, T_i temperatura inicial, $V_{balón}$ el volumen del balón, y V_{cam} el volumen de la cámara que contiene a la probeta.

Para diferencias de masa:

$$ppm_m = \frac{m_{Zry+Pd+H} - m_{Zry+Pd}}{m_{Zry}}$$

Adonde $m_{Zry+Pd+H}$ es la suma de las masas de zircaloy, paladio e hidrógeno; m_{Zry+Pd} la masa de zircaloy más la de paladio, y m_{Zry} la masa de zircaloy.

La cantidad de hidrógeno incorporado a la que se hace referencia en todo el trabajo es aquella determinada por diferencia de presión. El error en la determinación de la carga por diferencia de presión fue calculado por la Dra. Domizzi, dando un valor del 4.5 % del valor medido.

La cantidad de hidrógeno medida por diferencia de peso tiene un error experimental grande y difícil de calcular, dado por la indeterminación en la cuantificación de la masa de paladio desprendida. Fue calculada como una medición complementaria y no pudo hacerse en todos los casos.

Tabla 4.1: Cantidad de H agregado a cada probeta, medidas por diferencias de presión y de masa.

Probeta	H agregado (ppm) Medido por diferencia de presión	H agregado (ppm) Medido por diferencia de masa
A	13.6 ± 0.6	-
B	170.6 ± 7.7	175.2
C	107.0 ± 4.8	-
D	199.7 ± 9.0	201.6
E	60.5 ± 2.7	60.27
F	88.9 ± 4.0	-
H	31.5 ± 1.4	33.9
I	140.4 ± 6.3	145.6
J[#]	Desconocida	-
K[*]	0	0
L	516.7 ± 23.3	-
M	304.5 ± 13.7	302
N[*]	0	0
P[*]	0	0

#Probeta con carga fallida.

*Probetas sin cargar.

Al final se realizó un análisis metalográfico de las probetas para corroborar que la distribución fuera homogénea y que no hubieran quedado hidruros superficiales sin diluir. Ese problema ocurrió con la Probeta J por lo que se volvió a repetir otra probeta de igual carga construyéndose la Probeta M de alrededor de 300 ppm de hidrógeno agregado como hidruros. En la Fig. 4.4 que corresponde a la metalografía de la Probeta J se puede observar la capa de hidruros no disuelta bajo la superficie. La causa probablemente se deba a que la temperatura del tratamiento de homogeneización no fue la correcta. Cálculos posteriores indicaron que el tratamiento fue realizado a 20 grados debajo de la temperatura necesaria. La cantidad solubilizada y difundida en volumen a la temperatura de 405°C, se supone que fue de alrededor de 200 ppm, según los cálculos de solubilidad y difusión realizados utilizando los coeficientes estipulados por Kearns [22], aunque para los propuestos por Slattery [23], daría una cantidad un poco menor. Pero el modelo propuesto por Kearns para la solubilización se aproximaba más que el de Slattery, al caso de una capa de hidruros bajo la superficie.

El motivo de haber tenido que repetir la probeta fue porque cuando se observaron las metalografías, esta probeta ya había sido rectificada para hacer primeras mediciones de ultrasonido, y allí se le arrancó la capa superficial que contenía gran cantidad de hidruros. Luego, los hidruros superficiales fueron vistos en el fragmento destinado a la metalografía, que había sido cortado previamente a la rectificación.

Para la Probeta L también hubo algún problema con su carga, que debía ser de alrededor de 520 ppm de hidrógeno agregadas. Cuando se observó su metalografía se encontró una importante cantidad de hidruros superficiales, por lo que en este caso se repitió el tratamiento de homogeneización a una temperatura mayor. Pero se observó que al repetir el tratamiento la difusión de hidruros no fue muy significativa. Por lo tanto planteamos dos hipótesis posibles respecto a lo ocurrido. Una era que el contenido total de hidrógeno hubiera sido mayor de lo esperado (porque el contenido previo a la carga era desconocido), y por lo tanto la temperatura calculada para la solubilización hubiera sido insuficiente. La otra hipótesis era que los coeficientes utilizados para calcular tiempos y temperaturas de difusión fueran erróneos, por el hecho de ser valores en el límite de validez de las ecuaciones (por encontrarse próximos a la temperatura de transición de fase) y en consecuencia no se hubiera uniformizado el contenido de hidrógeno en toda la muestra. Sería interesante analizar cual de estos factores fue el responsable.

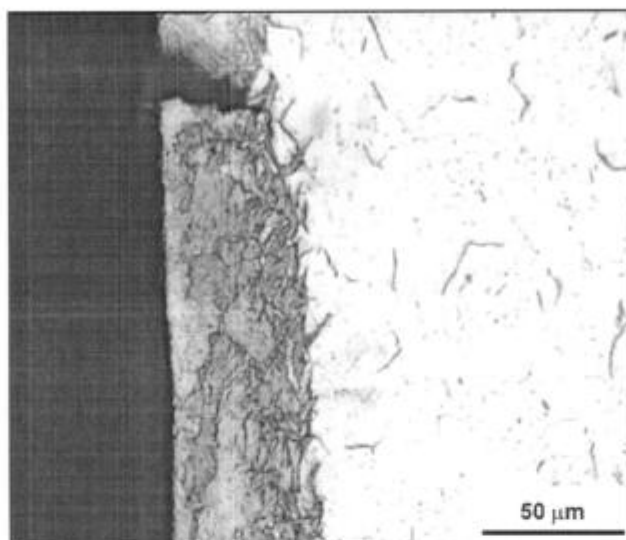


Fig. 4.4: Capa de hidruros no homogeneizada (Probeta J).

Para realizar el análisis metalográfico de las probetas, para cada una se cortó en un extremo un pedazo de 4.0 x 6.5 x 22.0 mm, quedando la probeta con su cara mayor de forma cuadrada, y ya no rectangular para tener una simetría favorable para la medición de ultrasonido como se verá más adelante. Los trozos de probeta fueron incluidos y se analizaron en un microscopio óptico, registrándose mediante una cámara de video y una placa digitalizadora las fotografías de las Fig. 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9. En las metalografías con menor aumento se pueden observar la cantidad y homogeneidad de los hidruros, mientras que en las de mayor aumento se ven características como largo y ancho de los mismos. Este análisis se repite para cada probeta. En las fotografías se corrobora lo observado por inspección visual en el microscopio. Se ve una correlación entre la cantidad de hidrógeno incorporado, y la cantidad y tamaño de los hidruros observados. Principalmente en las metalografías de menor aumento (Fig. 4.5), ya que a mayor aumento se corre el riesgo de tomar porciones poco representativas.

El ataque de las probetas para la visualización de los hidruros se realizó mediante una solución de ácido nítrico 48%, ácido láctico 48%, y ácido fluorhídrico 4%.

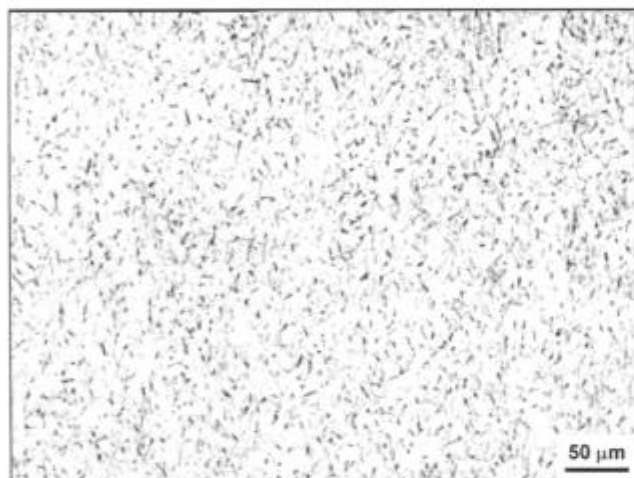
Las fotografías fueron tomadas utilizando un microscopio cuyo ocular fue modificado, y en el que fue montada una cámara de video, la cual estaba conectada a una PC con una placa digitalizadora, instalado en la sala de microscopios de la UAM del CAC.



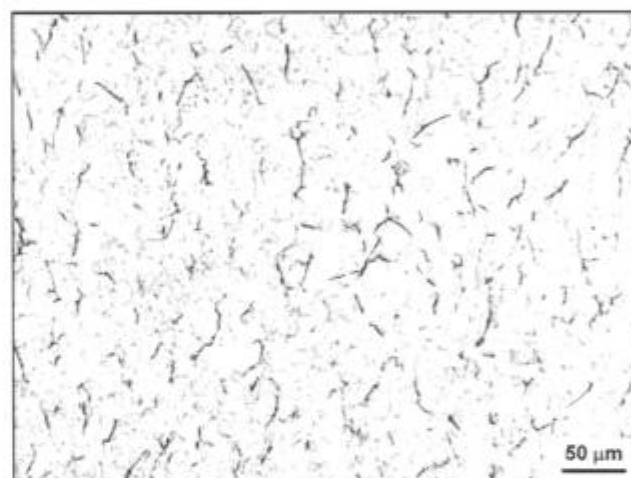
i. **Probeta K**, 0 ppm de H agregado.



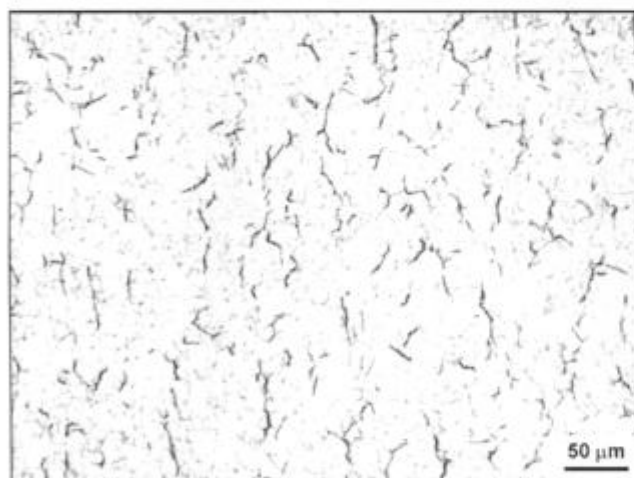
ii. **Probeta N**, 0 ppm de H agregado.



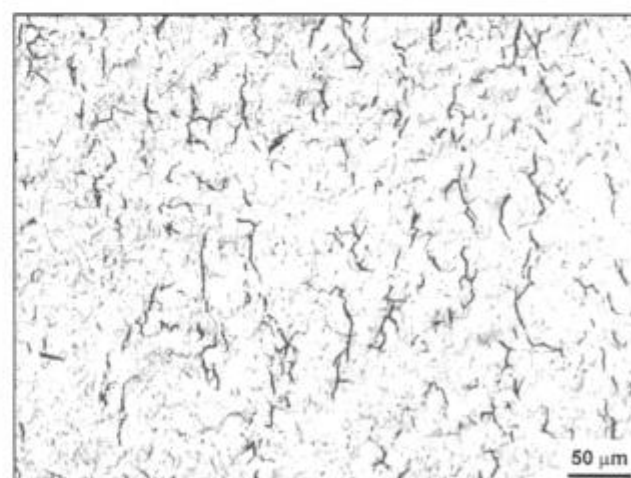
iii. **Probeta A**, 13.6 ppm de H agregado.



iv. **Probeta H**, 31.5 ppm de H agregado.

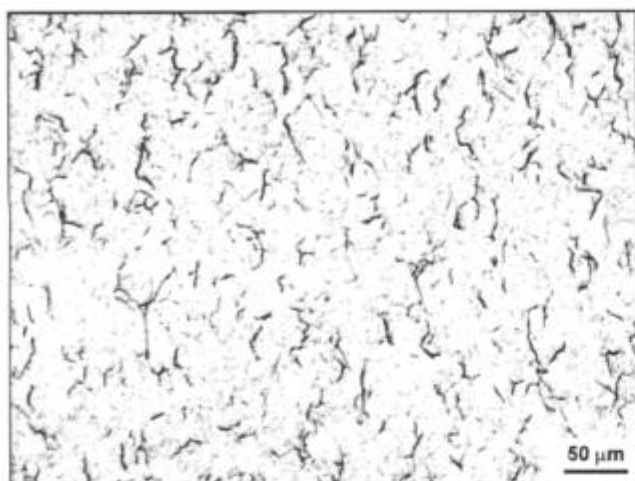


v. **Probeta E**, 60.5 ppm de H agregado.

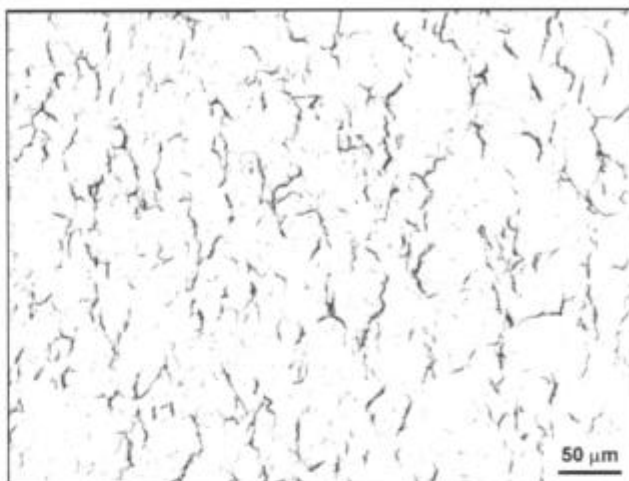


vi. **Probeta F**, 88.9 ppm de H agregado.

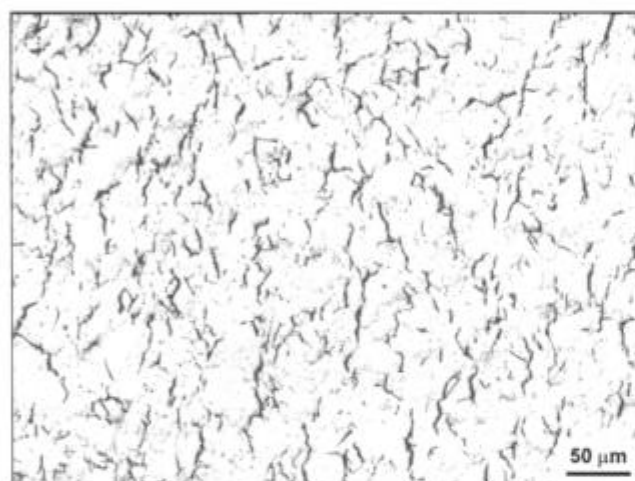
Fig. 4.5: Metalografías a menor aumento.



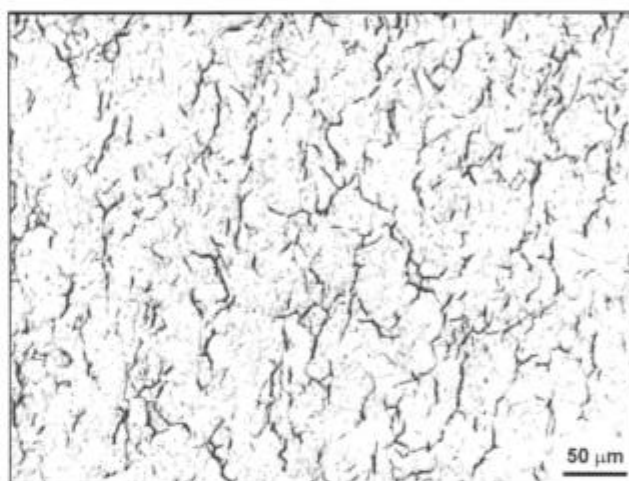
vii. **Probeta C**, 107.0 ppm de H agregado.



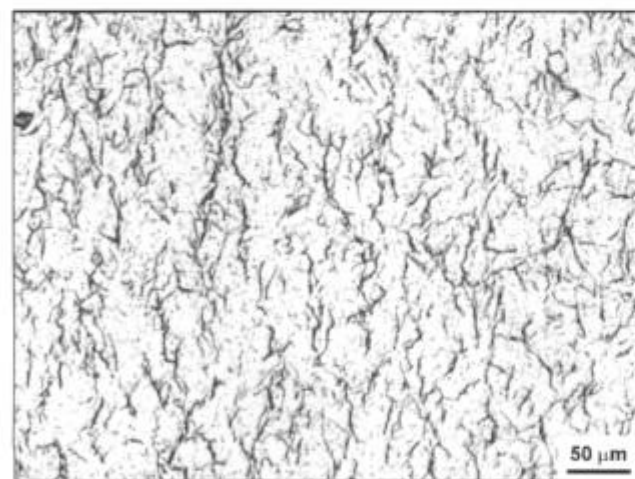
viii. **Probeta I**, 140.4 ppm de H agregado.



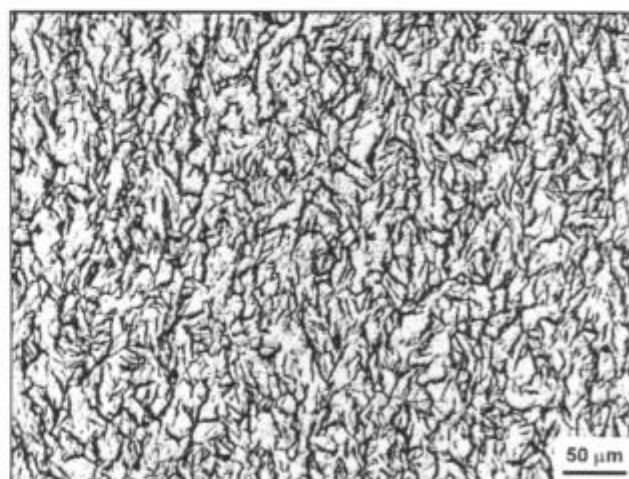
ix. **Probeta B**, 170.6 ppm de H agregado.



x. **Probeta D**, 199.7 ppm de H agregado.

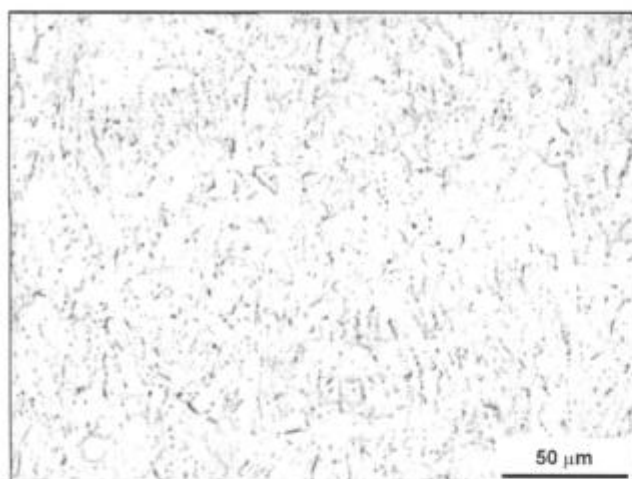


xi. **Probeta M**, 304.5 ppm de H agregado.

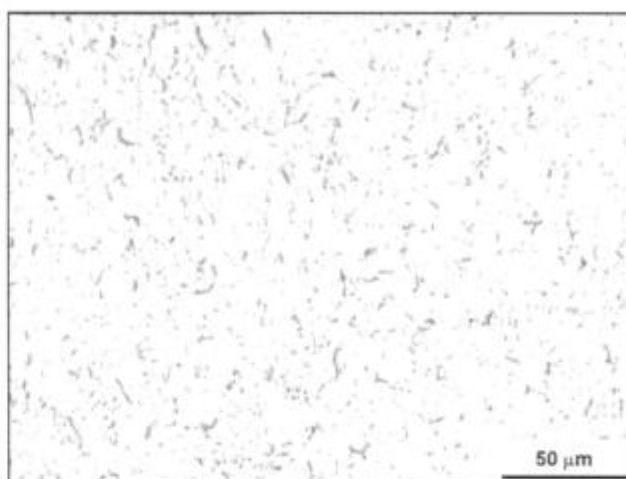


x. **Probeta L**, 516.7 ppm de H agregado.

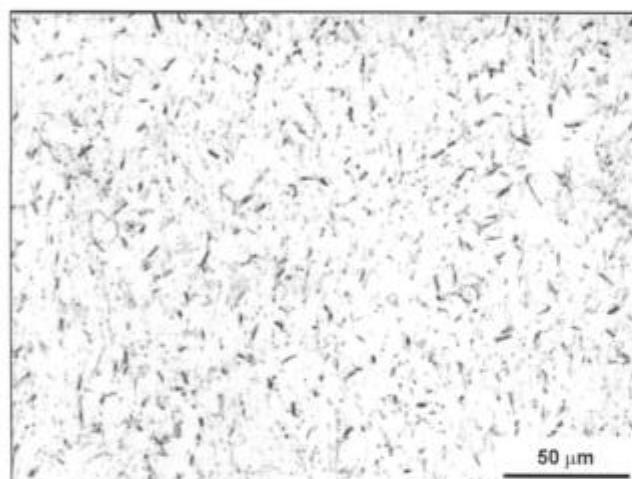
Fig. 4.5: Metalografías a menor aumento.



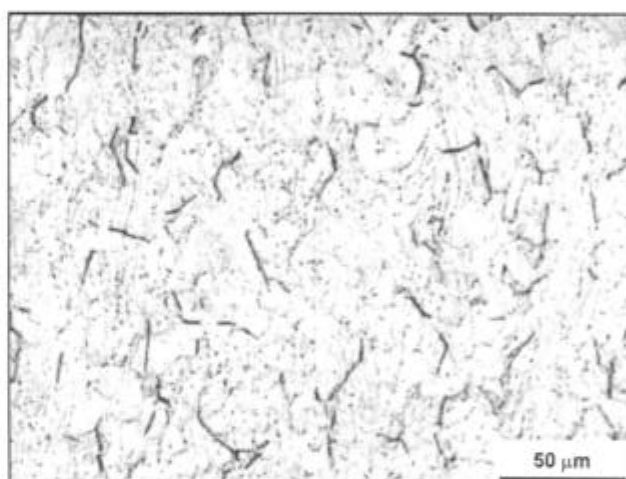
i. **Probeta K**, 0 ppm de H agregado.



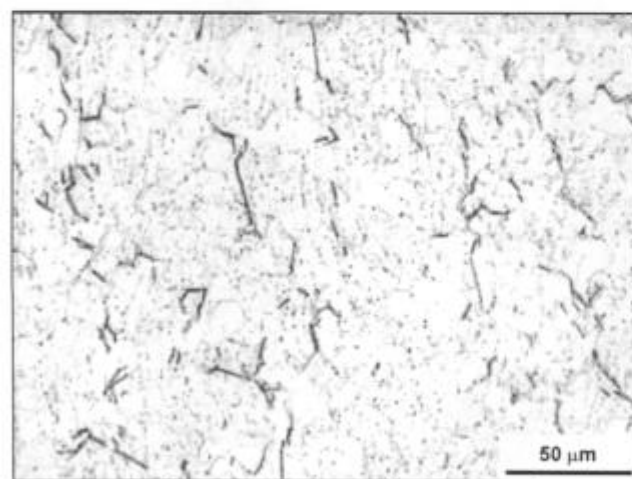
ii. **Probeta N**, 0 ppm de H agregado.



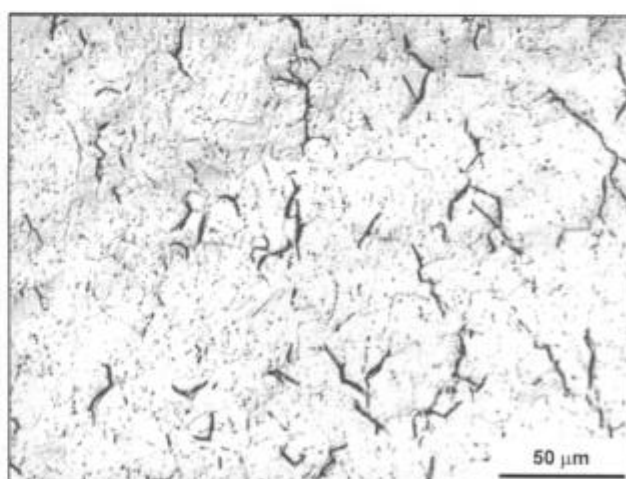
iii. **Probeta A**, 13.6 ppm de H agregado.



iv. **Probeta H**, 31.5 ppm de H agregado.

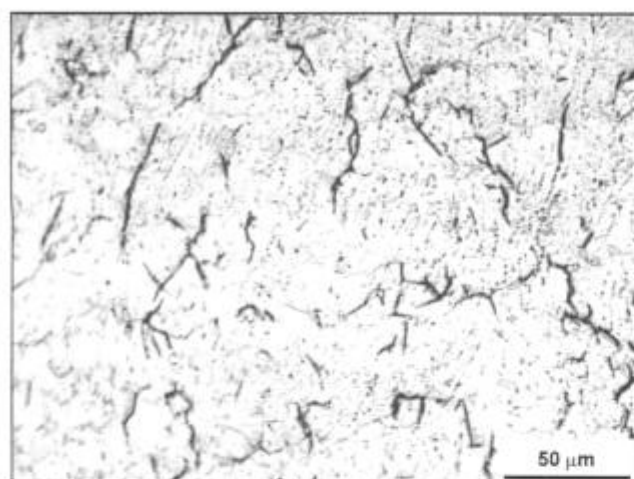


v. **Probeta E**, 60.5 ppm de H agregado.

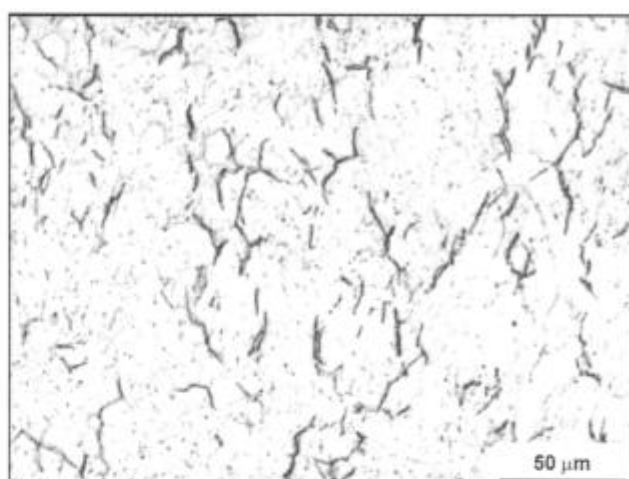


vi. **Probeta F**, 88.9 ppm de H agregado.

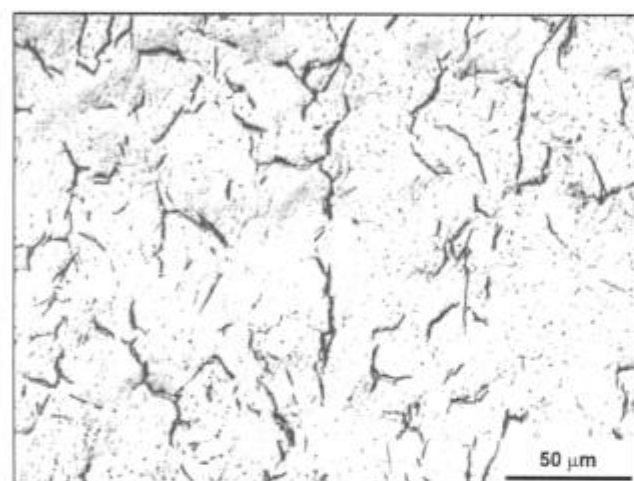
Fig. 4.6: Metalografías a aumento intermedio.



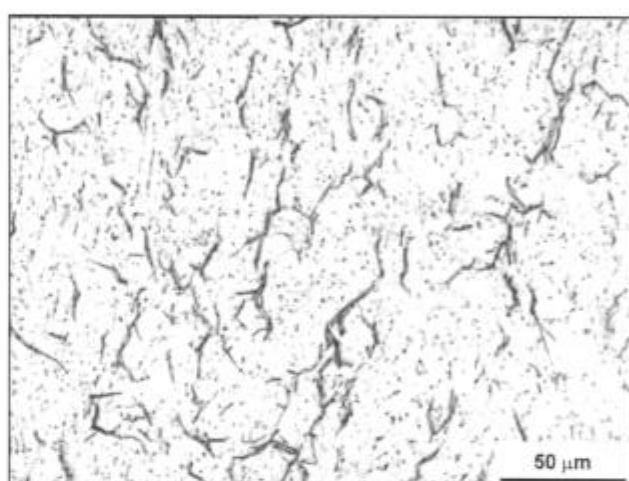
vii. **Probeta C**, 107.0 ppm de H agregado.



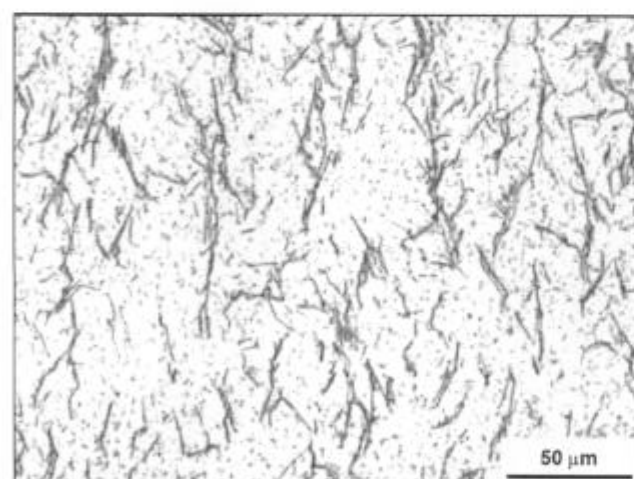
viii. **Probeta I**, 140.4 ppm de H agregado.



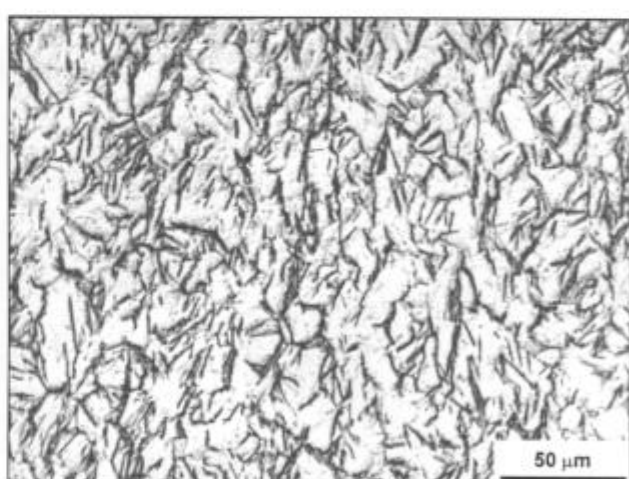
ix. **Probeta B**, 170.6 ppm de H agregado.



x. **Probeta D**, 199.7 ppm de H agregado.

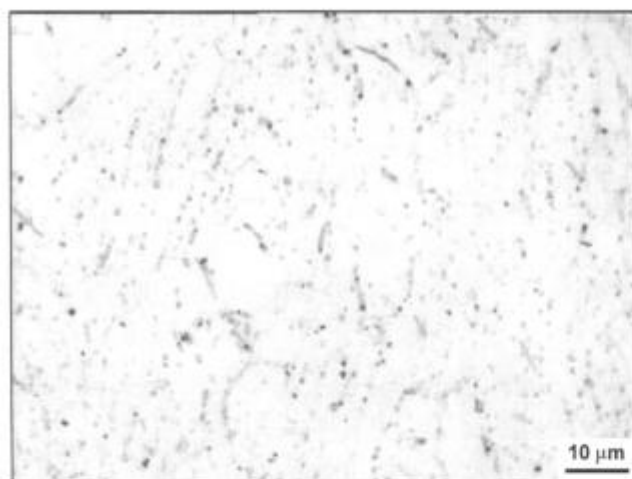


xi. **Probeta M**, 304.5 ppm de H agregado.

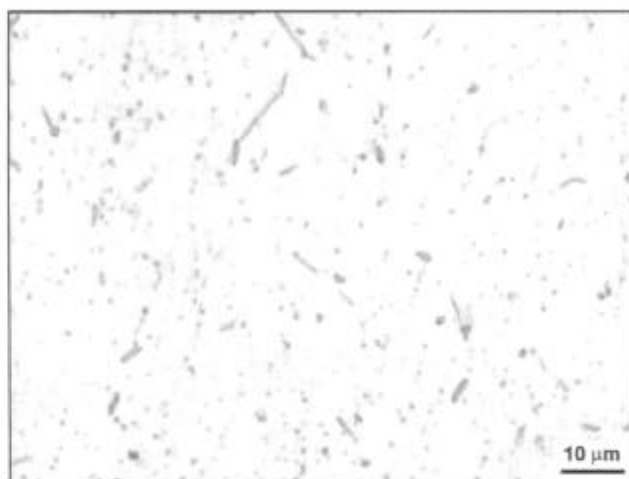


x. **Probeta L**, 516.7 ppm de H agregado.

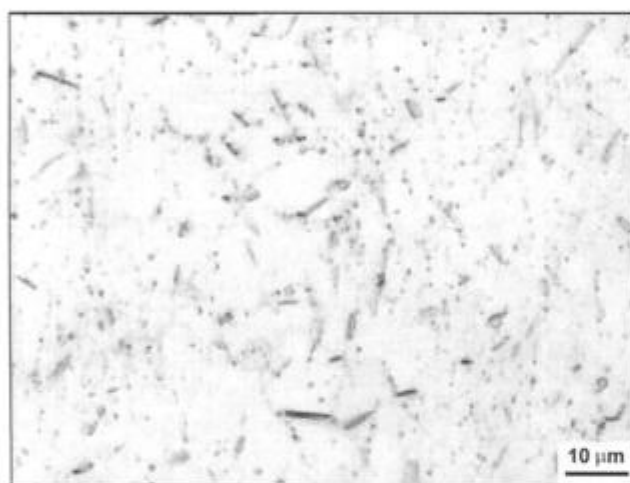
Fig. 4.6: Metalografías a aumento intermedio.



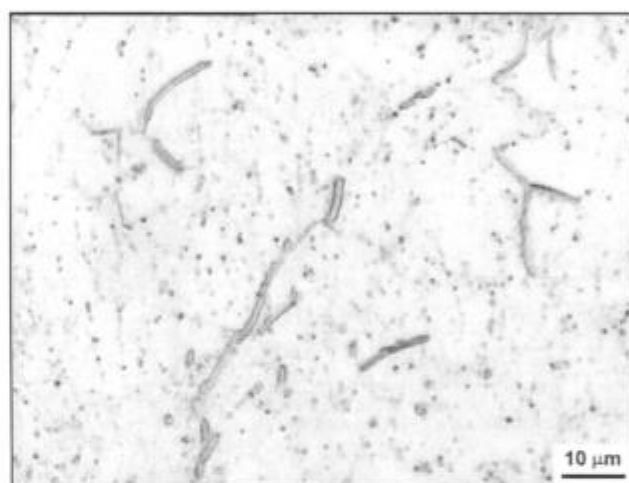
i. **Probeta K**, 0 ppm de H agregado.



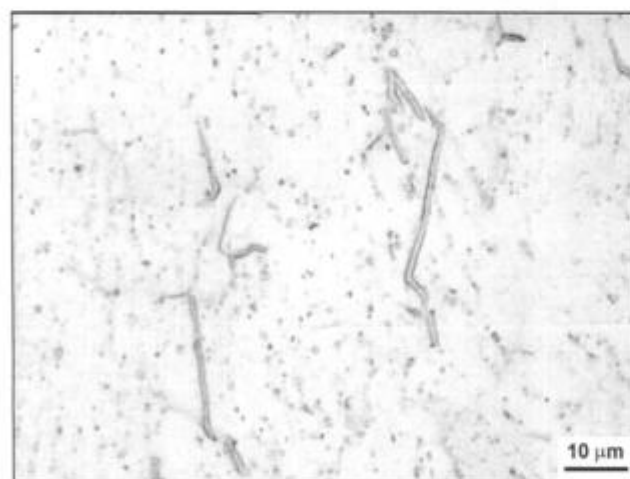
ii. **Probeta N**, 0 ppm de H agregado.



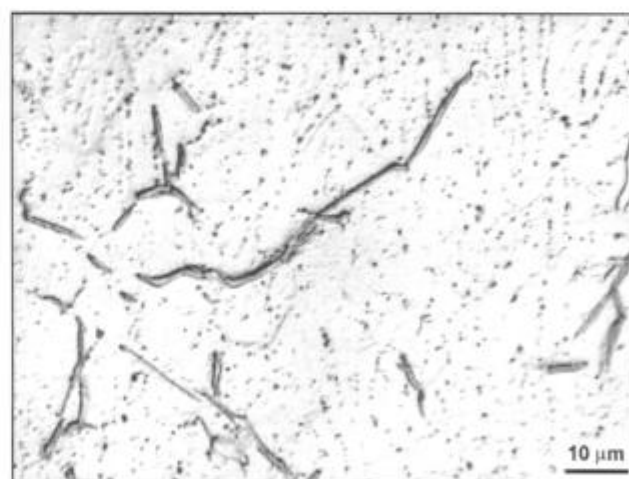
iii. **Probeta A**, 13.6 ppm de H agregado.



iv. **Probeta H**, 31.5 ppm de H agregado.

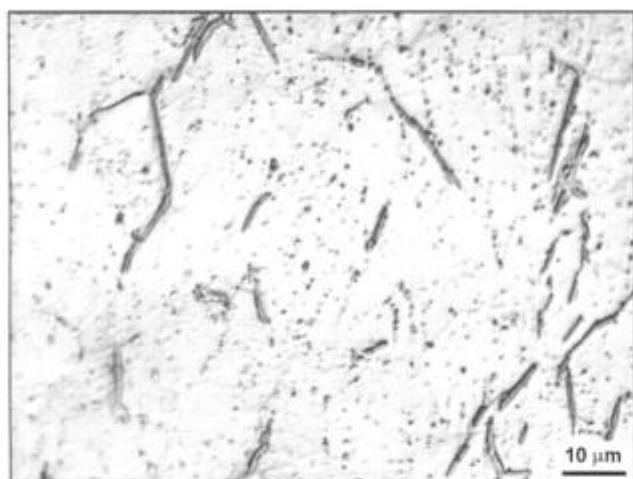


v. **Probeta E**, 60.5 ppm de H agregado.

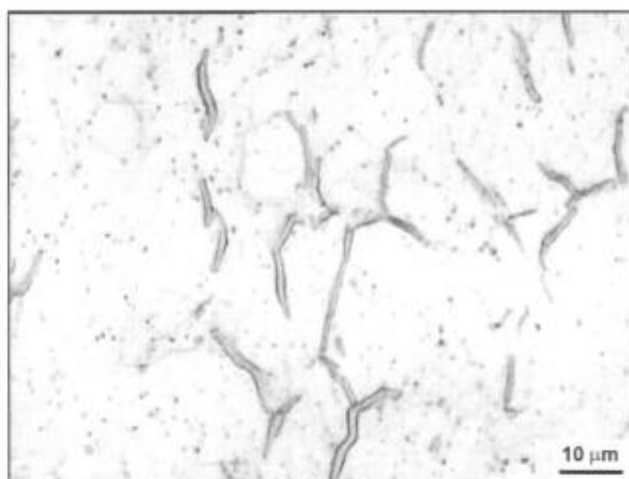


vi. **Probeta F**, 88.9 ppm de H agregado.

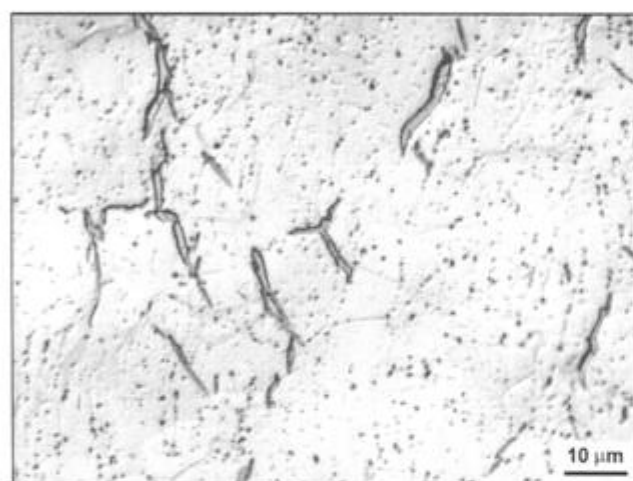
Fig. 4.7: Metalografías a mayor aumento.



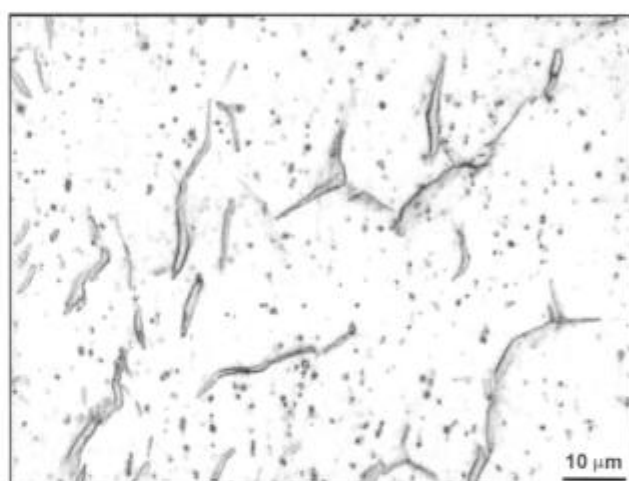
vii. **Probeta C**, 107.0 ppm de H agregado.



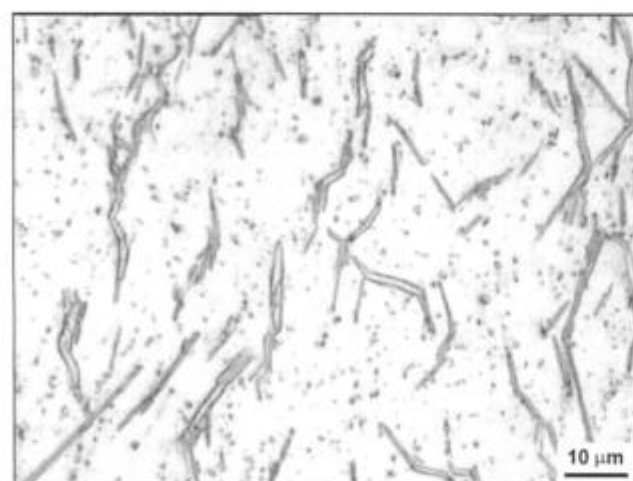
viii. **Probeta I**, 140.4 ppm de H agregado.



ix. **Probeta B**, 170.6 ppm de H agregado.



x. **Probeta D**, 199.7 ppm de H agregado.



xi. **Probeta M**, 304.5 ppm de H agregado.



x. **Probeta L**, 516.7 ppm de H agregado.

Fig. 4.7: Metalografías a mayor aumento.

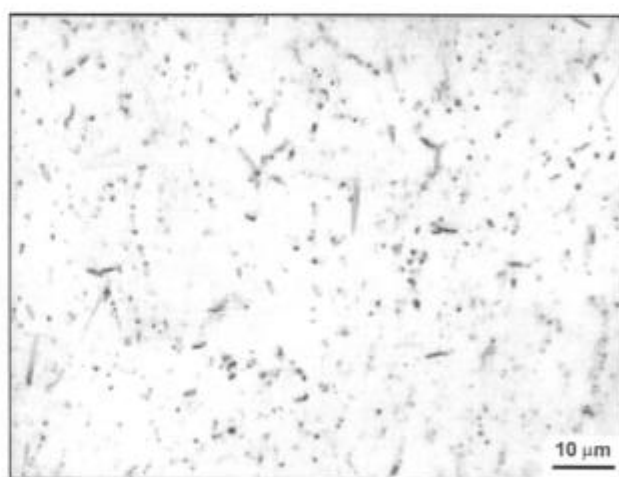
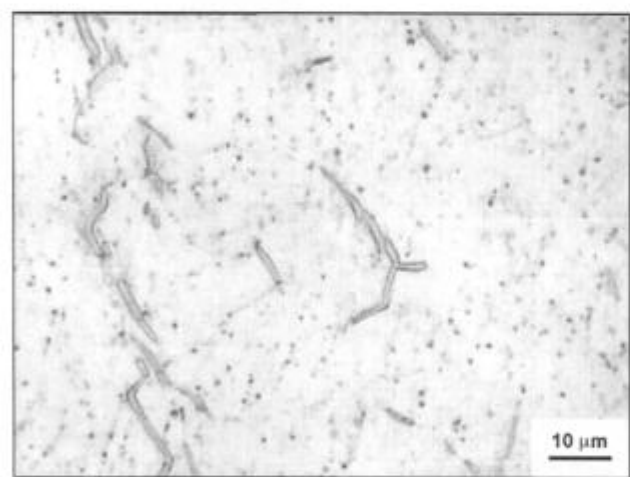
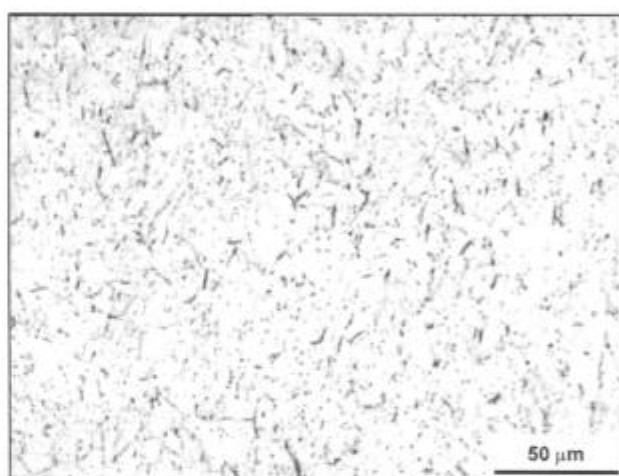
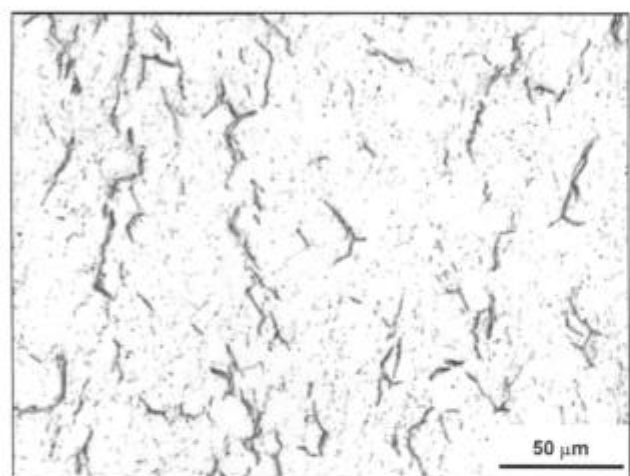
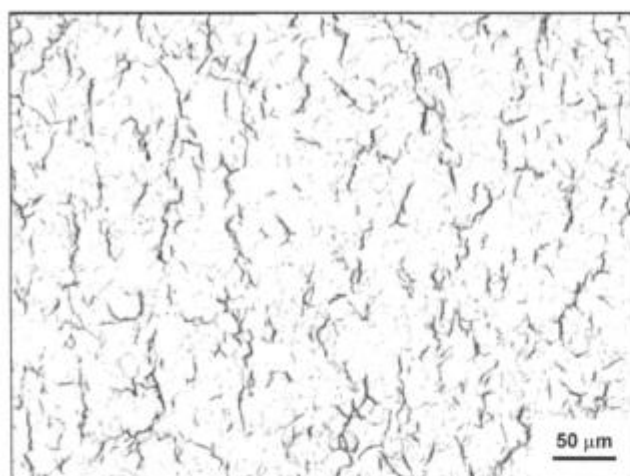


Fig. 4.8: Metalografías de la **Probeta J**, con cantidad de hidrógeno agregado desconocida, a tres aumentos distintos.

Fig. 4.9: Metalografías de la **Probeta P**, sin hidrógeno agregado, a tres aumentos distintos.

Paralelismo y espesor de las probetas

Luego de cargarlas con hidrógeno, las probetas debieron ser preparadas para realizar las mediciones de ultrasonido. Esto fue una difícil tarea, dado que todas las probetas debían tener el mismo espesor, y un paralelismo muy bueno entre las caras a medir. En el capítulo anterior se explicó el por qué de esta necesidad.

Luego de eliminar la capa de óxido formada en la superficie durante el proceso de carga de hidrógeno, las probetas tenían un espesor de aproximadamente 6.3 mm. Para lograr un óptimo paralelismo entre las caras de mayor superficie de las probetas, se diseñó (Fig.4.8) y se construyó un dispositivo para el pulido de las mismas. Este dispositivo consistía de dos cilindros de bronce, uno dentro del otro, roscados, con un tercer cilindro hueco en forma de arandela que hacía de contratuerca para fijar la altura de la cavidad dentro de la cual se fijaba la probeta. Ésta era adherida al cilindro interno mediante una fina capa de pegamento. De esta manera puliéndolas con este dispositivo se llevó a las catorce probetas construidas, a un espesor de 5.92 mm, con un paralelismo del orden del error del micrómetro utilizado para medirlas.

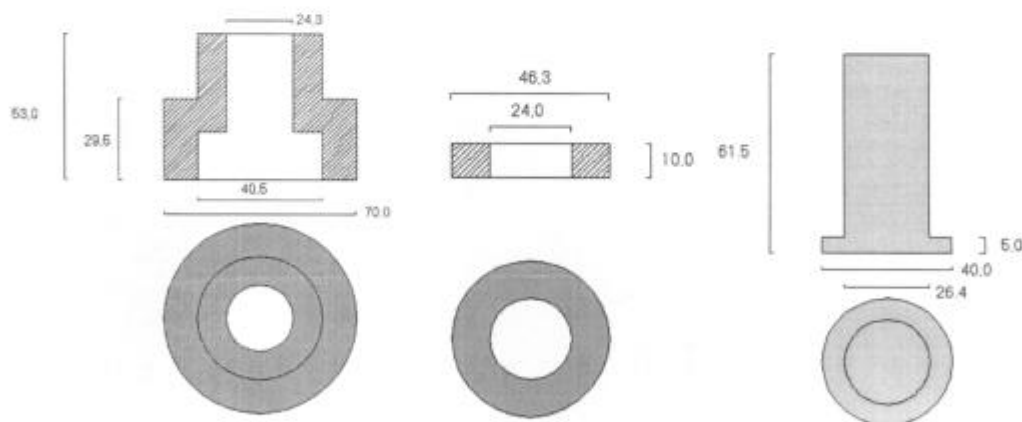


Fig. 4.8: Croquis para la construcción del dispositivo para el pulido de caras paralelas. Las medidas están dadas en milímetros.

4.2. Técnica de ultrasonido

Para realizar las mediciones de ultrasonido en la técnica de pulso-eco, excitando con ondas longitudinales, se utilizaron los siguientes equipos y productos:

- Módulo MATEC 7700 emisor-receptor.
- Módulo MATEC 760 oscilador pulsado (rango 10-90 MHz).
- Módulos MATEC 110 y 122B de sincronismo externo.
- Osciloscopio digital LeCroy 9360 de 600 MHz y 5 Gs/s.
- Notebook “Compaq Presario 1245” con software Scope Explorer LeCroy.
- Cristal de cuarzo Valpey-Fisher de 10 MHz tipo “overtone X-cut”.
- Acoplante marca “Ultragel”

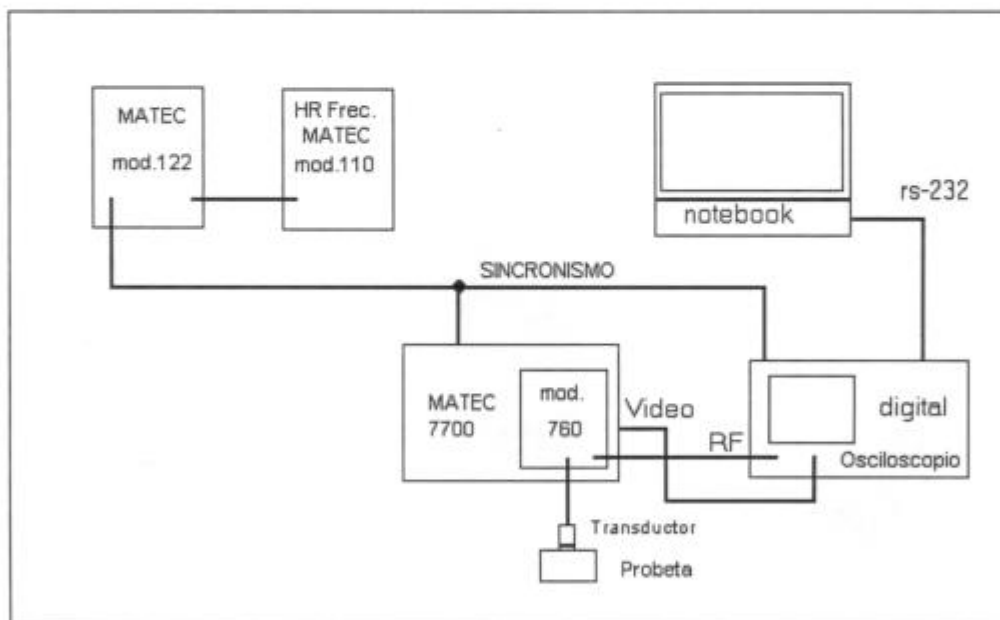


Fig. 4.9: Diagrama en bloques del sistema para la medición de ultrasonido.

La configuración del sistema MATEC se conectó según el diagrama mostrado en la Fig. 4.9, siguiendo las recomendaciones del fabricante [24][25], la bibliografía respectiva [1], y la experiencia previa en el tema [2]. Se adicionó al sistema MATEC un osciloscopio digital marca LeCroy modelo 9360 de 600 MHz de ancho de banda y 5 Gs/s de muestreo, como interfase analógico-digital, para extraer las señales a una PC tipo notebook marca

Compaq modelo Presario 1245, por medio del programa marca LeCroy “Scope explorer”, para su posterior procesamiento mediante software previamente elaborado y utilitarios matemáticos. En la Fig. 4.10 se observa el sistema de medición en funcionamiento.

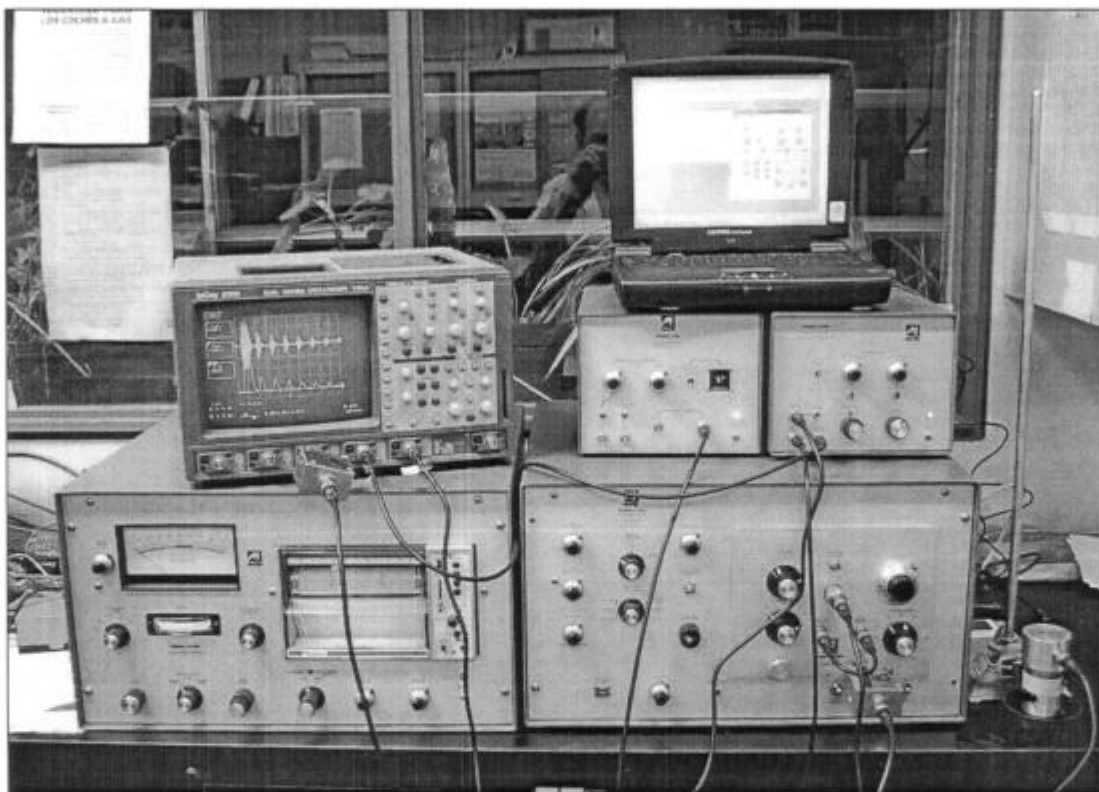


Fig. 4.10: Sistema de medición por ultrasonido.

4.2.1. Funcionamiento del sistema MATEC

La conjunción de los módulos 7700 y 760 forma el sistema emisor-receptor de oscilaciones eléctricas para un rango de frecuencias de excitación de 10 a 90 MHz.

El sistema emite un pulso de corta duración (emisión), y luego dispone un largo tiempo para “escuchar” las ondas elásticas producidas por la interacción entre el pulso emitido y el material (recepción).

La señal de radiofrecuencia, un pulso de aspecto sinusoidal, y de hasta 1kW de potencia, se genera en el módulo 760, que es un oscilador pulsado. El módulo 7700 actúa en conjunto, y permite la modulación del pulso en ancho (entre 1 y 100 μ s), en amplitud (entre 0 y 800 V), y en su repetición en el tiempo (hasta 5000 veces por segundo). La

repetición del pulso se utiliza para generar una señal “estacionaria”. Esta repetición se produce a partir del sincronismo. Este puede ser generado internamente o externamente. Para el modo externo se utiliza el conjunto de los módulos 110 (generador de onda cuadrada) y el módulo 122 B (divisor por décadas) que producen pulsos cuadrados ajustables en frecuencia.. Además actúan como sincronismo externo del osciloscopio.

El tiempo muerto entre pulso y pulso de la señal de ultrasonido permitirá recibir los ecos producidos en las caras de la probeta como veremos más adelante. La frecuencia del oscilador pulsado puede ajustarse en el módulo 760, y el tiempo de duración del pulso en el módulo 7700. El tiempo de repetición, desde el conjunto de los módulos 110 y 122 B.

El transductor es conectado al módulo 760 en un modo llamado de “acoplamiento directo”. Este actúa de emisor de ondas elásticas a partir de la señal eléctrica generada por el sistema durante el “período de emisión”, y de receptor de ondas elásticas generadas en la probeta, transformándolas en señales eléctricas que recibe el equipo, en lo que llamamos “período de recepción”. Como se vio, los pulsos están sincronizados de manera repetitiva tal que se observe en el osciloscopio una señal estacionaria a partir del pulso emitido, observándose el eco reflejado en la cara superior, y luego los sucesivos rebotes como ecos decrecientes. En el período de recepción el sistema actúa como un amplificador de altísima ganancia (aproximadamente 110 dB), debido a que la señal producida en el transductor por las ondas originadas en los rebotes dentro de la probeta, es extremadamente débil.

El transductor utilizado es un cristal de cuarzo marca Valpey Fisher de 1/2 pulgada de diámetro, cortado según el eje X (“X-cut”) para obtener ondas de ultrasonido longitudinales. Tiene un espesor tal que su frecuencia fundamental es de 10 MHz, pero en la experiencia fue utilizado también en un armónico superior, de 30 MHz, por tratarse de un cristal llamado de sobretono (“overtone”), construido para tal finalidad. Los armónicos superiores se calculan según la formula $(2v+1)$ siendo v la frecuencia fundamental. El cristal fue adherido a las probetas por medio de un acoplante adecuado, en este caso un gel específico para ultrasonido, de marca “Ultrage”.

La energía eléctrica de alta frecuencia es aplicada al cristal como un campo entre planos paralelos, que se forma entre la cara superior de la probeta, y un pistón de bronce utilizado como electrodo (Fig. 4.11). Esta es convertida por el cristal en vibraciones mecánicas. En la Fig. 4.11 se observa el modo de montaje directo de una de las probetas de Zry-4; el cristal de cuarzo se encuentra entre la probeta y el pistón de bronce.

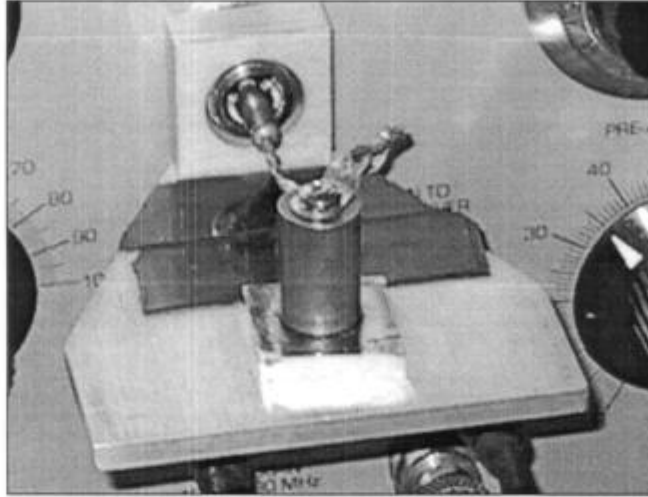


Fig. 4.11: Montaje directo del transductor–probeta.

Las ondas elásticas ultrasónicas pasan por la probeta y se reflejan repetidas veces en sus caras posterior y anterior, para retornar al transductor y convertirse en una señal eléctrica con forma de tren de pulsos. Estas señales que aparecen a continuación del pulso emitido son nuevamente señales de radiofrecuencia (“RF”). A la vez los ecos convertidos en ondas eléctricas son filtrados de su portadora y convertidos también por los módulos 7700 y 760 en una señal llamada de “Video”, independizándose de la alta frecuencia. Ambas señales como puede observarse en el diagrama en bloques (Fig. 4.9), son visualizadas por cada uno de los dos canales del osciloscopio (Fig. 4.12).

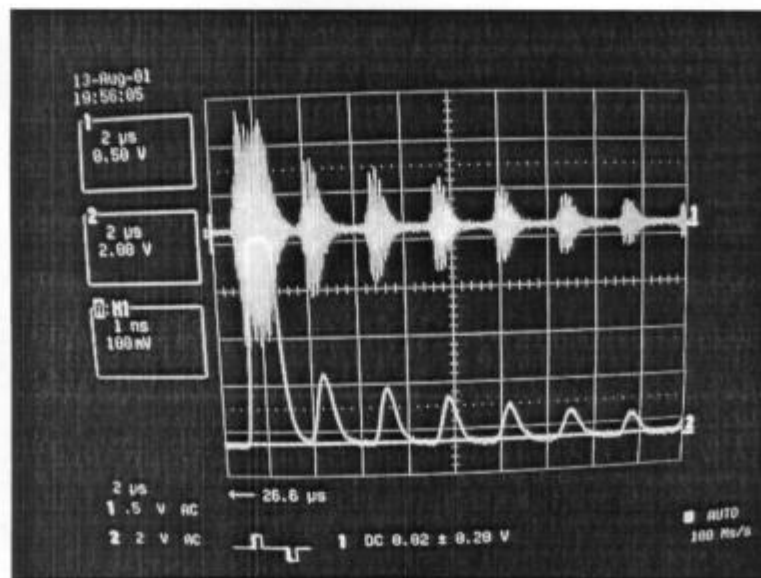


Fig. 4.12: Señales de “RF” y “Video” en el osciloscopio.

4.2.2. Medición de velocidad y atenuación.

4.2.2.1. Montaje de la probetas y adquisición de las señales.

Luego de preparadas las catorce probetas, se procedió a medir la velocidad de propagación y el coeficiente de atenuación de las ondas ultrasónicas en cada una de ellas.

El proceso de medición descripto a continuación se realizó para cada probeta.

Se colocó la probeta en la plataforma porta muestra del módulo MATEC 760. Se adhirió el cristal de cuarzo utilizado como transductor, utilizando gel para ultrasonido. Se colocó el pistón de bronce que polariza el cristal, y hace a la vez de “backing”. Se ajustaron los controles del módulo MATEC 760 para trabajar a una frecuencia de 10 MHz, según la cartilla de calibración del equipo. Se observó en el Canal 1 del osciloscopio digital la señal de “RF”, y en el Canal 2 la señal de “Video”. Se trabajó con un modo de sincronismo externo, sobre el sistema MATEC y sobre el osciloscopio, logrando visualizar una señal suficientemente estable. Se ajustaron amplitud, ancho del pulso y ganancia del receptor tal que las señales de RF y video fueran de buena relación señal ruido, y amplitud normalizada para todas las probetas. Los controles del osciloscopio digital se tomaron remotos mediante la interconexión del mismo con una PC tipo notebook corriendo un software creado por la empresa fabricante del osciloscopio llamado Scope Explorer, que permite comandar el osciloscopio, y adquirir las señales visualizadas en cada canal y aquellas almacenadas en las memorias del mismo. De esta manera una vez ajustada cada señal se procedió a adquirirlas en formato ASCII, creando un archivo “.txt” por cada señal medida, adquiriendo desde el Canal 1 la señal de “RF” para la medición de la velocidad, y desde el Canal 2 la señal de “Video” para la determinación de la atenuación. Al cambiar el canal de medición, también se cambiaba la base de tiempo tal que para la señal de “RF” se obtuvieran los primeros 5 o 6 ecos, y para la de “Video” la señal completa. Este procedimiento de adquisición de datos se repitió tres veces para cada probeta, y se realizaron tres mediciones en cada oportunidad, obteniéndose nueve archivos por cada punto medido. Este procedimiento fue similar para las catorce probetas.

Luego se repitió el mismo proceso para realizar las mediciones de atenuación a 30 MHz. Se ajustó nuevamente el módulo MATEC 760 según la cartilla y se procedió de igual manera que lo detallado para 10 MHz. Para esta frecuencia varió el tamaño de los

archivos adquiridos ya que al aumentarse la frecuencia aumenta la atenuación (como se analizó en el Capítulo 2), obteniéndose señales de pocos ecos, y por lo tanto archivos más pequeños.

La tasa de muestreo (Sampling Rate) para las mediciones de velocidad y atenuación fue de 100 MSamples/s.

4.2.2.2. Procesamiento de las señales adquiridas

Una vez generados todos los archivos de las catorce probetas a 10 y 30 MHz se procedió a analizar la información y extraer los valores de los dos parámetros buscados: el coeficiente del decaimiento exponencial para obtener la atenuación del material, y el tiempo de viaje de la señal entre dos ecos para obtener la velocidad de propagación. A partir de aquí se analizan cada caso por separado.

4.2.2.2.1. Cálculo de la Velocidad

Para el proceso de las señales adquiridas para medir la velocidad se escribieron programas en Quick Basic, en Matlab y en Mathcad. El primero de tales programas, permite separar en el tiempo los cuatro primeros ecos a partir de cada archivo de la señal adquirida, y genera cuatro archivos, uno para cada eco. Las características de los otros programas se irán detallando en el desarrollo de esta sección.

Como vimos en el capítulo anterior la medición de velocidad puede hacerse por distintos métodos. En este trabajo se utilizaron los métodos de “superposición” y de “correlación cruzada”.

Se comenzó midiendo la velocidad con el método de “correlación cruzada”. Para ello se confeccionó un programa en Matlab que tomaba los cuatro ecos extraídos por el primer programa, y los correlacionaba a todos entre sí, lo que permitía sacar mucha información de un solo archivo (las seis correlaciones podrían informar si el material presentaba por ejemplo un comportamiento dispersivo, o problemas de difracción). En la Fig. 4.13 se muestra como ejemplo la función correlación entre el primer y segundo eco para la probeta M, el tiempo es calculado como la distancia entre máximos de ambas funciones.

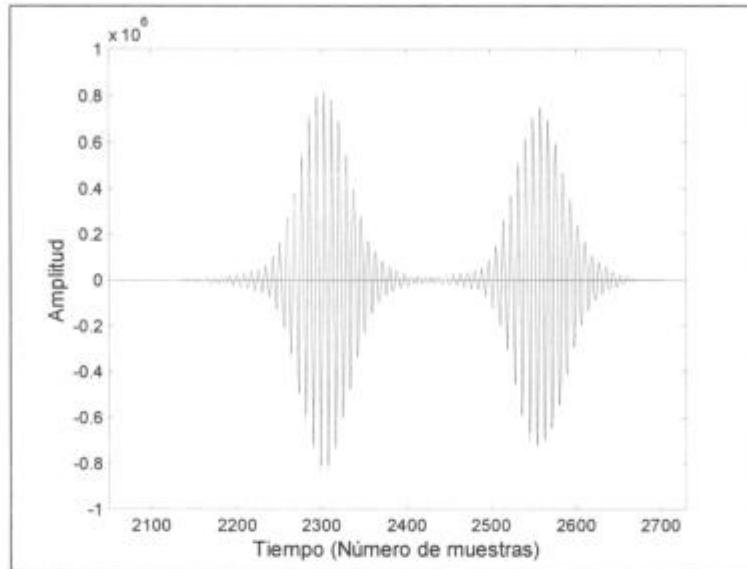


Fig. 4.13: Ejemplo de la correlación entre dos ecos. La distancia entre los máximos de ambas funciones da el tiempo de viaje entre dos ecos. SR=100Ms/s.

Pero al realizar los cálculos de la velocidad por correlación, esporádicamente en la lista de resultados se obtenían valores anómalos de la velocidad, que no podían justificarse físicamente por estar muy arriba o abajo del valor esperado, según lo conocido por trabajos anteriores en el tema, y por datos bibliográficos [26][27][28]. Luego de un estudio minucioso, se llegó a la conclusión que el error podía provenir de la discretización producida por la digitalización de la señal. Los archivos de los pulsos a correlacionar eran de 2048 puntos, y el utilitario matemático que efectuaba la correlación lo hacía en 4096 puntos, produciéndose un truncamiento en los picos de la función correlacionada por tener pocos puntos por pico (por más que satisficiera ampliamente el criterio de Nyquist en la digitalización). Como se vio en el capítulo anterior, el tiempo de viaje de la onda estaba dado por la distancia entre máximos de la señal correlacionada, si el máximo era truncado, otro pico de la señal pasaba a ocupar su lugar dando un tiempo erróneo, el cual producía una velocidad errónea. En la Fig. 4.14 se muestra ese efecto para el caso de la Probeta M, para la cual aparecía un error de 150 m/s en el cálculo de su velocidad cuando se correlacionaban el primer eco con el segundo. La figura de la derecha es un “zoom” en la escala de tiempo para poder visualizar mejor el truncamiento. En esta figura se observa que el pico central debería ser el de mayor amplitud, pero debido al truncamiento por la insuficiente cantidad de puntos en la discretización, el máximo lo pasa a ocupar el pico anterior, resultando una medición incorrecta.

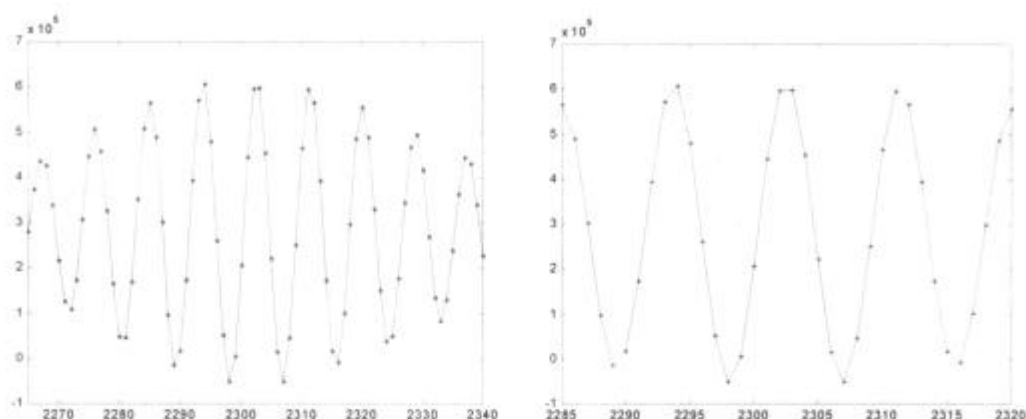


Fig. 4.14: Ejemplo de truncamiento del máximo de la función correlación. Corresponde a la Probeta M. En este caso la velocidad debía calcularse con el pico del centro de la figura de la derecha pero al estar truncado por la discretización el programa la calculaba con el pico anterior dando un error en el tiempo de aproximadamente 9 muestras (150 m/s en la velocidad). Los ejes de coordenadas representan amplitud vs. tiempo en número de muestras. SR=100Ms/s

Por tal motivo se pasó a utilizar el método de superposición de ecos, para corroborar y solucionar los casos conflictivos. En este caso el método de superposición fue de muy satisfactoria aplicación, ya que los sucesivos ecos mostraban baja distorsión y dispersión, al menos en los 5 primeros ecos, y se estaba trabajando con los cuatro primeros. Los ecos fueron superpuestos con bastante facilidad mediante un sencillo programa elaborado en Mathcad. En la Fig. 4.15 se da un ejemplo del método de superposición para el caso de la Probeta B, se observa la amplitud de la señal en función de tiempo en número de muestras y el desplazamiento temporal medido en número de muestras entre ambos ecos.

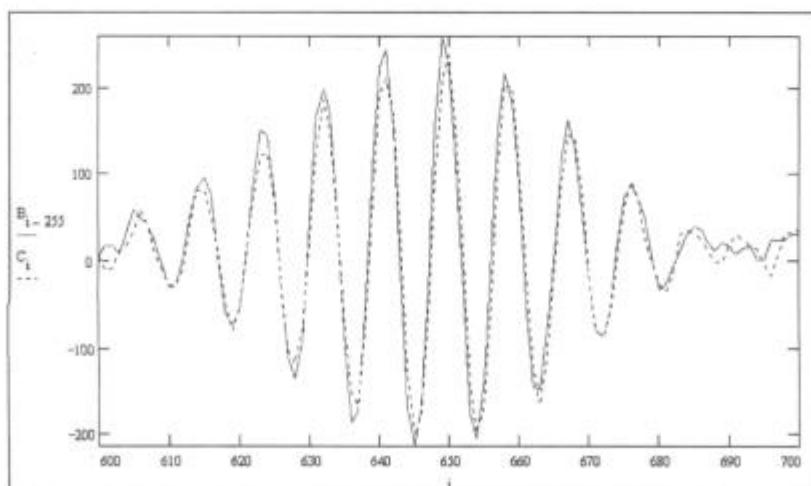


Fig. 4.15: Ejemplo de la superposición del primer eco y el segundo, para la Probeta B a 10 MHz. El número 255 es el desplazamiento temporal medido en número de muestras entre ambos ecos. El gráfico muestra la amplitud de la señal en función del tiempo en número de muestras. SR=100Ms/s

Para lograr mayor precisión en los casos en que era necesario, se superpusieron los ecos primero y cuarto. El error de este método estaba dado principalmente por la resolución resultante de la discretización por la digitalización, y se pudo tomar la mitad de esa distancia como error de la medición del tiempo, llegándose a un error estimado de 0.1666 muestras por eco. Luego se propago ese error y el de la medición del espesor de la probeta para calcular el error de la velocidad, como se detalla en el Apéndice B.

Se encontró mencionado en la bibliografía [29] que el problema del truncamiento podría solucionarse ajustando los puntos de los máximos mediante “splines”, pero se prefirió realizar las corroboraciones por superposición por las razones antes mencionadas.

4.2.2.2.2. Cálculo de la Atenuación

Para el proceso de las señales adquiridas para la medición del coeficiente de atenuación de cada probeta, se escribieron dos programas en Matlab, y se utilizó el software matemático Origin para ajustar la exponencial decreciente. Para cada probeta se procedió de la siguiente manera:

Se tomaron los archivos digitalizados en ASCII, y por medio de un programa en Matlab se extrajeron los puntos correspondientes a los máximos de cada pico de la señal de “Video”. Acompañando cada uno de estos valores por sus correspondientes ubicaciones temporales en número de muestras, se construyó un archivo “.txt” con las coordenadas de los puntos a ajustar, para cada archivo digitalizado.

Se introdujeron los archivos en el utilitario matemático de ajuste, y se calculó el coeficiente de la exponencial decreciente, descripta por los puntos máximos de cada eco en función del tiempo. Esa medición entregó un coeficiente llamado $(1/t)$ el cual está relacionado con la atenuación en nepers. Para llegar a obtener la atenuación tabulada en el próximo capítulo, se debió pasar de nepers a dB, y calcular luego la atenuación en dB/cm, que es una medida más representativa, y la más frecuentemente utilizada para describir esta magnitud física.

En la Fig. 4.16 podemos observar en un mismo gráfico, las tres etapas previamente descriptas. La línea punteada representa a la señal de Video tal como fue digitalizada. Los triángulos en las puntas de cada eco muestran el valor máximo de amplitud de cada eco, y la línea sólida es el ajuste exponencial hecho con el utilitario matemático, del cual se

extrajo el coeficiente $1/t$. Además se calculó el coeficiente de correlación del ajuste R^2 para verificar la calidad del mismo. En esta figura se representa un caso de las mediciones de atenuación a 10 MHz y corresponde a una de las mediciones tomadas sobre la Probeta C.

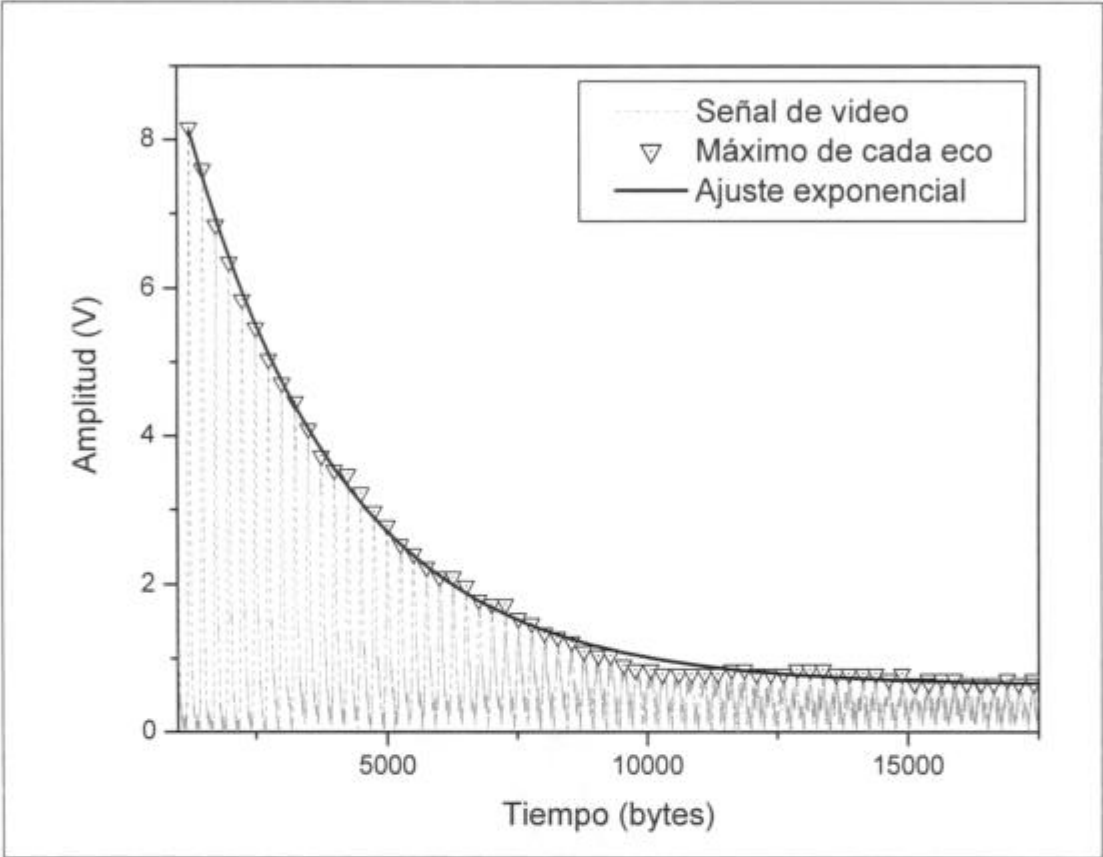


Fig. 4.16: A 10 MHz de frecuencia. Señal de video sobre la cual se superponen los puntos máximos extraídos de cada eco con los cuales se realizó el ajuste exponencial. SR=100Ms/s.

La Fig. 4.17 representa el mismo gráfico que la Fig. 4.16, pero para una frecuencia de 30 MHz. Es interesante observar como aumenta la atenuación en función de la frecuencia, visualizable rápidamente por la significativamente menor cantidad de ecos en la figura de la señal medida a mayor frecuencia. Se observa también una significativa precisión en el ajuste exponencial, que será analizado en el capítulo siguiente en la discusión de los resultados.

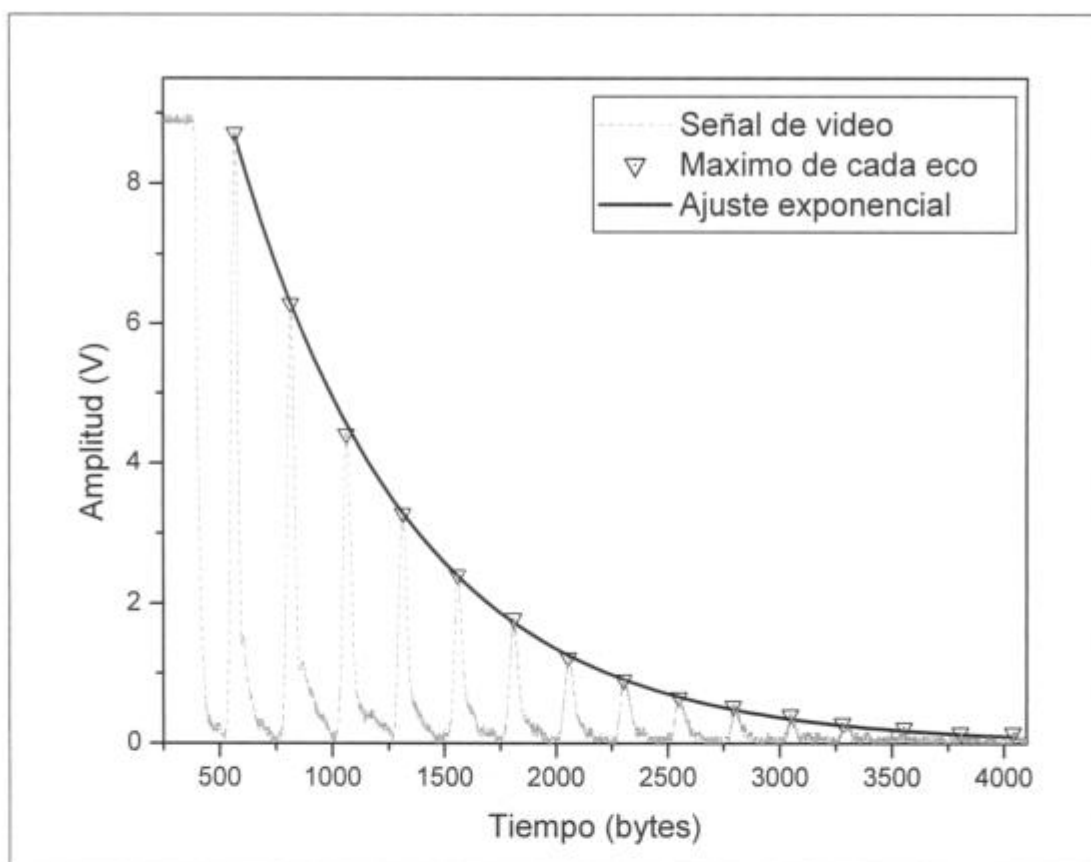


Fig. 4.17: A frecuencia de 30 MHz. Señal de video sobre la cual se superponen los puntos máximos extraídos de cada eco con los cuales se realizó el ajuste exponencial. SR=100Ms/s.

Para reducir los errores experimentales sistemáticos, que son mayores que el 10 % del valor medido (algunos autores estiman la cota inferior del error hasta un 20 %), se realizaron varias mediciones, tres muestreos para tres repeticiones (9 archivos) a cada frecuencia y para cada probeta, realizándose luego un promedio de los valores obtenidos. Luego se decidió promediar sólo las tres mediciones independientes ya que el solo hecho de repetir la adquisición, producía un muy bajo error frente al que se daba por la repetición de la medición completa (despegado y pegado nuevamente del cristal de cuarzo). Entonces se mantuvo por convención como la cota mínima de error de las mediciones un 10 % del valor medido.

Algunos factores de error se analizaron en el capítulo anterior. En el caso de esta tesis, los errores sistemáticos más importantes eran el ajuste del equipo emisor-receptor, el acople del cristal, y el tamaño pequeño de las probetas, este último más visible para el caso de 10 MHz donde la atenuación era menor, y podía provocar mayor cantidad de rebotes en las paredes. Para 30 MHz el efecto de reflexión en las paredes se redujo por causa de la

mayor atenuación del material (que reduce drásticamente el número de ecos). Otros factores como el no-paralelismo estuvieron más controlados.

Para reducir el error producido por el ajuste del equipo, dado que lo que se buscaba en principio no eran valores absolutos de atenuación sino relativos entre sí, se midieron las tandas de 14 probetas dejando fijos los controles de sintonía (emisor y receptor) y de amplitud de emisión, y sólo se varió la ganancia del receptor. En este caso el factor de error más grave pasó a ser el acople del transductor.

Como vimos en la sección previa de preparación de las probetas, éstas fueron realizadas con un error en su paralelismo del orden del error del micrómetro utilizado (la mitad de la menor división). Esto se debe a motivos analizados en el capítulo anterior. Al trabajar en altas frecuencias la onda "ve" detalles muy pequeños relacionados con la longitud de onda asociada a la vibración. La muestra optimizada a la frecuencia de 10 MHz con un cristal de media pulgada de diámetro deberá tener un paralelismo del orden de 10^{-5} radianes según las fórmulas vistas (o de 10^{-5} centímetros por centímetro) o sea 10 micrones por centímetro de espesor. Caso contrario aparecerán efectos espurios, que en algunos casos pueden corregirse (Sección 3.2.3).

Una forma de reducir el error del método, sería por ejemplo utilizar un sistema de ultrasonido con acople por inmersión entre la probeta y el sensor. De esta manera se evitaría la indeterminación por la capa de acoplante. Otras posibilidades para reducir el error serían por ejemplo construir probetas más grandes, y mejorar el paralelismo.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en este trabajo se tabulan, grafican y discuten en dos secciones.

En la Sección 5.1, se desarrolla aquello relacionado con la medición de la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas longitudinales de 10 MHz de frecuencia, en las probetas de Zry-4 con distintas cantidades de hidrógeno. Se estudia la variación de la velocidad de propagación en función de la cantidad de ppm de hidrógeno agregado. Se tabulan y luego se analizan los resultados obtenidos. Se encuentra una posible relación con una tendencia creciente entre la velocidad ultrasónica y el contenido de hidrógeno agregado, para el rango entre 0 y 517 ppm de hidrógeno agregadas.

En la Sección 5.2, se describen los resultados de las mediciones de atenuación de las ondas ultrasónicas en las probetas hidruradas, para las frecuencias de 10 y 30 MHz. Se tabulan los resultados, y se grafica el coeficiente de atenuación en función de la carga de hidrógeno. Se observa que el error del método es grande y que para 30 MHz no es posible efectuar la caracterización, por el comportamiento fluctuante de los valores del coeficiente de atenuación. Los resultados de la atenuación coinciden con los obtenidos por otros autores.

5.1. Medición de Velocidad

Siguiendo los procedimientos y técnicas detalladas en el capítulo anterior, en la Sección 4.2, se midió la velocidad de propagación de ondas de ultrasonido longitudinales de 10 MHz de frecuencia, en probetas de Zry-4 cargadas con distintas cantidades de hidrógeno. Los resultados de dichas mediciones están dados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Velocidad de propagación de ondas longitudinales de ultrasonido a 10 MHz para probetas con distintas cantidades de H agregado.

Probeta	H agregado (ppm)	Velocidad (bytes)	Velocidad (m/s)
K	0	255.50 ± 0.17	4633.1 ± 3.5
N	0	255.50 ± 0.17	4633.1 ± 3.5
P	0	255.50 ± 0.17	4633.1 ± 3.5
A	13.6 ± 0.6	255.50 ± 0.17	4633.1 ± 3.5
H	31.5 ± 1.4	255.33 ± 0.17	4637.1 ± 3.5
E	60.5 ± 2.7	255.33 ± 0.17	4637.1 ± 3.5
F	88.9 ± 4.0	255.17 ± 0.17	4640.1 ± 3.5
C	107.0 ± 4.8	255.00 ± 0.17	4643.1 ± 3.5
I	140.4 ± 6.3	255.00 ± 0.17	4643.1 ± 3.5
B	170.6 ± 7.7	255.00 ± 0.17	4643.1 ± 3.5
D	199.7 ± 0.9	255.00 ± 0.17	4643.1 ± 3.5
M	304.5 ± 13.7	254.50 ± 0.17	4652.3 ± 3.5
L	516.7 ± 23.3	254.00 ± 0.17	4661.4 ± 3.5
J	Desconocido	255.00 ± 0.17	4643.1 ± 3.5

En la Fig.5.1 se representaron gráficamente los valores de la Tabla 5.1, y se observó un comportamiento creciente de la velocidad respecto de la cantidad de hidrógeno agregado.

Se observaron en la Fig. 5.1 tres mesetas, las dos primeras de sólo dos puntos para las probetas con contenidos de hidrógeno agregado de hasta aproximadamente 60 ppm, y la tercera de cuatro puntos con el mismo valor de velocidad para probetas con contenidos de hidrógeno agregado entre 100 y 200 ppm. Para una cantidad mayor de hidrógeno, la cantidad de probetas era menor y muy espaciada, por lo que no había suficientes puntos para seguir verificando este comportamiento. Aunque siempre se siguió verificando la tendencia creciente.

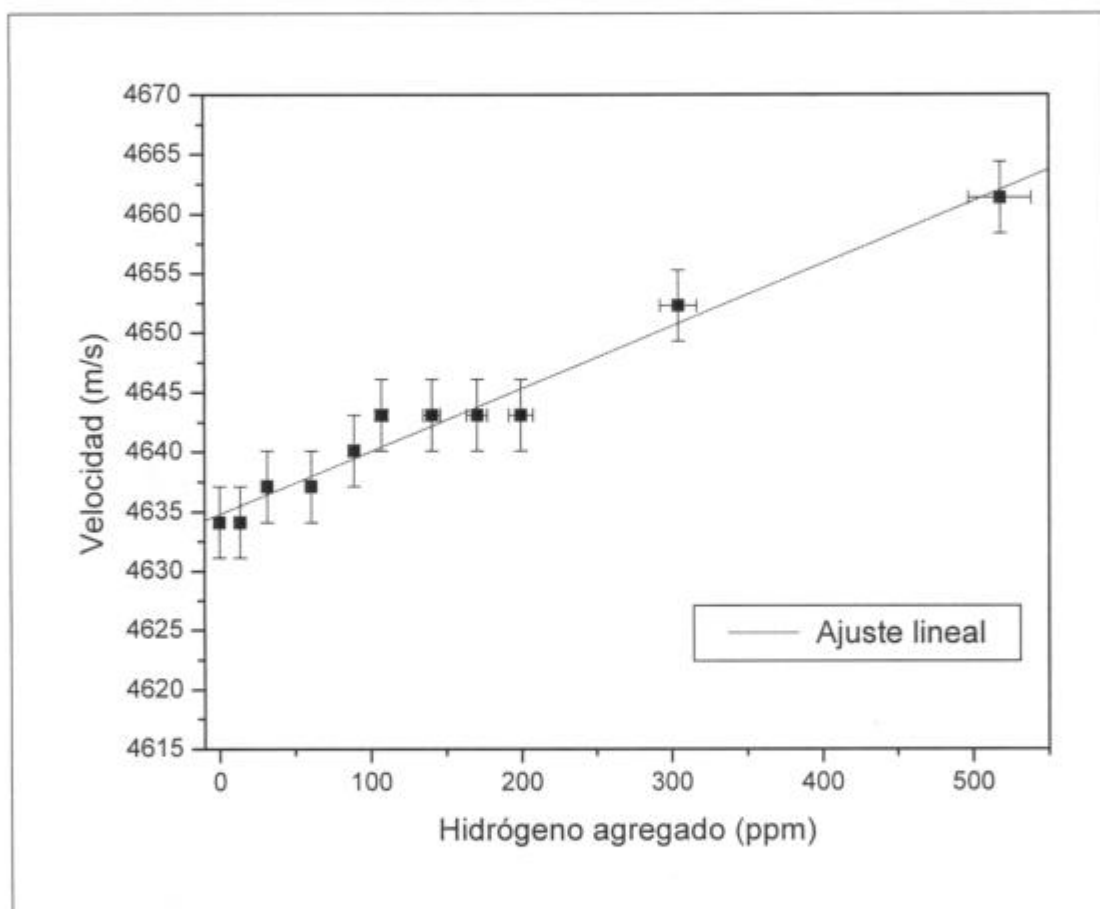


Fig. 5.1: Velocidad de propagación de ondas longitudinales de ultrasonido a 10 MHz de frecuencia, para probetas de Zry-4 hidruradas con distintas cantidades de hidrógeno. La línea sólida representa el ajuste lineal de los puntos.

La existencia de las mesetas tal vez haya sido causada por deficiencias en la resolución del método, citada en el capítulo anterior. Si fuera esa la razón, se podrían hacer mediciones con mayor precisión para resolver los valores intermedios. El error de las mediciones de velocidad se analiza en el Apéndice B.

En la Fig. 5.1 se realizó el ajuste lineal de los puntos medidos. Este ajuste coincide con el centro de dos de las mesetas y confirma la tendencia creciente de la velocidad con los hidruros. Todos los puntos entran con su error en el ajuste lineal.

El comportamiento creciente nos permitiría inferir mediante la medición ultrasónica de una probeta con hidruros (en principio con una distribución uniforme, ya que este es el caso estudiado), la cantidad de hidrógeno en forma de hidruros dentro de la probeta, con un error de 50 ppm en el rango estudiado de cargas entre 0 ppm y 517 ppm. Para asegurar esto deberían hacerse más ensayos para valores mayores a las 200 ppm. También sería interesante construir probetas con distribuciones no uniformes de hidruros para ver cómo afecta la distribución de los mismos a la velocidad de propagación.

Una prueba “poco representativa” se realizó utilizando la probeta J, cuyo contenido de hidrógeno en forma de hidruros era desconocida. El tratamiento térmico de esa probeta no fue satisfactorio, y la carga en el volumen fue incompleta, como vimos en el capítulo anterior en la Sección 4.1. Quedaron gran cantidad de hidruros en la superficie que no pudieron ser resolubilizados y fueron quitados al rectificar la probeta para medir ultrasonido, por lo tanto la probeta contenía una menor cantidad de hidrógeno agregado final que el esperado. Se midió la velocidad para esta probeta (en iguales condiciones que para las otras), y se obtuvo una velocidad correspondiente a un contenido de hidrógeno en el rango entre 100 y 200 ppm. Si se observan las metalografías de la Probeta J, podemos ver una similitud en la cantidad de hidruros con aquellas en el rango entre 100 y 200 ppm (Probetas C, I, D y B), más precisamente podríamos estimar por observación y comparación de las metalografías que estaría en un valor intermedio entre las Probetas I y B, o sea un contenido de hidrógeno agregado de entre 140 y 170 ppm, lo que concuerda con la medición de la velocidad. Por lo tanto, podríamos decir que este caso coincide con el modelo propuesto, a menos del error dado por la representatividad de las metalografías.

Los resultados de las mediciones de velocidad obtenidas, no coinciden con aquellos obtenidos por P.K.De et al. [26] quienes realizaron sus mediciones para probetas de Zry-2 (no Zry-4), hidruradas por autoclave (no por carga gaseosa como en este trabajo). Ellos obtuvieron un comportamiento fluctuante de la velocidad según la cantidad de hidrógeno cargada, que lo justifican por:

- La relación entre cantidades de hidruros tipo gama y delta al variar el contenido de hidrógeno agregado, variando la morfología y produciendo deformación de la red.

-Los cambios en la densidad y modulo elástico al variar el contenido de hidrógeno, como una función que desconocen.

En el caso de la presente tesis, no se pudo hacer un análisis de los hidruros para determinar el tipo de los mismos, pero según trabajos realizados por diversos autores, se puede estimar que los hidruros obtenidos son del tipo γ [30][31]. Esta estimación esta basada en trabajos que relacionan el tipo de hidruros con la concentración de hidrógeno y la velocidad de enfriamiento. Se ha observado que enfriamientos lentos ($<2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) favorecen la precipitación de hidruros δ , mientras que los γ aparecen con enfriamientos más rápidos ($>10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [30][31]. Para concentraciones muy bajas del orden de las decenas de ppm, sólo se observó el hidruro γ , aún para velocidades lentas [32]. Se supone que el hidruro γ se forma por una transformación de corte martensítico [33]. Queda pendiente por razones de tiempo el estudio de los tipos de hidruros por rayos X o por TEM.

Respecto del mecanismo de variación de la velocidad, podemos suponer que esta relacionado con la importante expansión en volumen del orden del 12,3% para los hidruros γ cuando precipitan [34], lo que genera una deformación apreciable que es capaz de producir importantes tensiones internas, tanto en el mismo hidruro como en la matriz que lo rodea. Parte de esas tensiones quedarían almacenadas como energía elástica, y otra parte como deformación plástica. Se observa por microscopía electrónica la existencia de lazos de dislocaciones alrededor de los hidruros [35], los cuales producirían alteraciones en la velocidad de propagación.

Otro motivo ya mencionado cuando se comentó el trabajo de P.K.De et al.[26], es la relación entre módulo elástico y densidad para los hidruros, cuya raíz cuadrada da la velocidad. La variación de ambos con el contenido de H varía en forma distinta, y no se sabe cómo para este caso. Esa afirmación la podemos suponer válida para las mediciones realizadas en este trabajo.

Tal vez en nuestro caso si se comprobara que sólo se trataba de hidruros de circonio tipo γ , estaríamos de acuerdo con el trabajo citado anteriormente, y la velocidad en función de la carga sólo sería una función creciente por no producirse la competencia entre los efectos de los hidruros γ con los producidos por los hidruros δ . Por ello hubiera sido muy importante para sacar conclusiones, haber estudiado el tipo de hidruros.

En este trabajo se duplicó la cantidad de probetas respecto al realizado por P.K.De et al.[26], para un rango menor de hidruración, y se utilizó el método de carga gaseosa en lugar de carga por autoclave, por suponer que se obtendría una hidruración más homogénea.

Los valores medidos en este caso para las probetas cortadas de la barra, y sin carga de hidrógeno, fueron muy cercanos a los obtenidos por Konishi y Honji [27], donde para Zircaloy con distintas texturas (a 10 MHz), la velocidad estaba en el rango entre 4650 y 4800 m/s, según el factor f . Podemos concluir de las mediciones realizadas para las probetas sin carga de hidrógeno, que el factor f , relativo a la textura de las probetas (la fracción efectiva de celdas alineadas con su eje (0001) paralelo a la dirección de referencia), estaría en el rango entre 0.1 a 0.3. Sería interesante en una posible continuación de este trabajo la medición de la textura de las probetas, para corroborar esta estimación.

5.2. Medición de Atenuación

Las mediciones de atenuación se realizaron según lo detallado en el capítulo anterior, en la Sección 4.2.3. El coeficiente de atenuación para ondas ultrasónicas longitudinales fue medido a dos frecuencias. Primero se midió para una frecuencia de 10 MHz y luego para 30 MHz. Se intentó medir a 50 MHz pero no fue posible por presentar todas las probetas una alta atenuación a esa frecuencia.

5.2.1. Atenuación a 10 MHz

En la Tabla 5.2 se encuentran los valores medidos para cada probeta. Se tabuló el coeficiente $1/t$ extraído del ajuste de la exponencial decreciente, descrita por la amplitud en función del tiempo, de los sucesivos ecos en la base de la probeta, descrita en el capítulo anterior. También el correspondiente coeficiente de ajuste R^2 de la exponencial. Además se tabularon el coeficiente de atenuación α (expresado en dB/cm) calculado a partir del coeficiente $1/t$, y su respectivo error, todo ello para ondas ultrasónicas longitudinales a 10 MHz, y en función de la cantidad de ppm de hidrógeno agregado.

De los valores de la tabla, podemos decir en primer lugar, que el ajuste del decaimiento de los sucesivos ecos por la atenuación en el material en general fue muy bueno, si observamos los coeficientes R^2 para las mediciones de cada probeta. Este coeficiente da una idea de cuán exponencial fue el decaimiento, por lo que podemos decir que los efectos espurios que podían influenciar las mediciones (Capítulo 3) fueron bajos (tales como el no paralelismo de las probetas o la difracción).

Los valores tabulados de los coeficientes de atenuación para cada probeta, con sus respectivos errores, están graficados en función de la carga de hidrógeno en la Fig. 5.2. En esta figura se puede observar un comportamiento creciente de la atenuación con la cantidad de hidrógeno, a menos de alguna fluctuación dentro del margen de error del método de medición que es al menos de un 10% (Capítulo 4). Por más que se observa una tendencia,

el error es grande frente a la diferencia de atenuaciones para dos probetas, por lo que no es un método recomendable para caracterizar la hidruración de elementos de Zry-4.

La curva graficada en la Fig. 5.2 coincide en su comportamiento con la obtenida por P.K.De et al. en el trabajo citado anteriormente para Zry-2 a una frecuencia de 22 MHz, la cual da un coeficiente de atenuación mayor, como sería lógico de esperar por ser mayor la frecuencia.

Tabla 5.2: Para cada probeta y su respectiva carga de hidrógeno, se tabulan el coeficiente extraído del ajuste de la exponencial decreciente (1/t) de los sucesivos ecos, el coeficiente R^2 del ajuste exponencial, y el coeficiente de atenuación α (expresado en dB/cm) para ondas ultrasónicas longitudinales a 10 MHz.

Probeta	H agregado (ppm)	Coeficiente 1/t ajustado	R^2	Atenuación α (dB/cm)
K	0	4251.08	0.99331	0.427 ± 0.043
N	0	4181.66	0.98415	0.434 ± 0.043
P	0	4342.26	0.97276	0.418 ± 0.042
H	31.5 ± 1.4	3602.29	0.9892	0.504 ± 0.050
E	60.5 ± 2.7	3279.51	0.99051	0.554 ± 0.055
F	88.9 ± 4.0	3373.61	0.99401	0.538 ± 0.054
C	107.0 ± 4.8	3088.39	0.99729	0.588 ± 0.058
I	140.4 ± 6.3	3065.73	0.99611	0.592 ± 0.059
B	170.6 ± 7.7	2990.78	0.95978	0.607 ± 0.061
D	199.7 ± 0.9	2947.84	0.99025	0.616 ± 0.062
M	304.5 ± 13.7	2781.26	0.96572	0.653 ± 0.065
L	516.7 ± 23.3	2700.37	0.99355	0.672 ± 0.067

En la tabla 5.2 vemos además los coeficientes de atenuación para las tres probetas sin carga, que más allá del considerable error dan valores bastante cercanos.

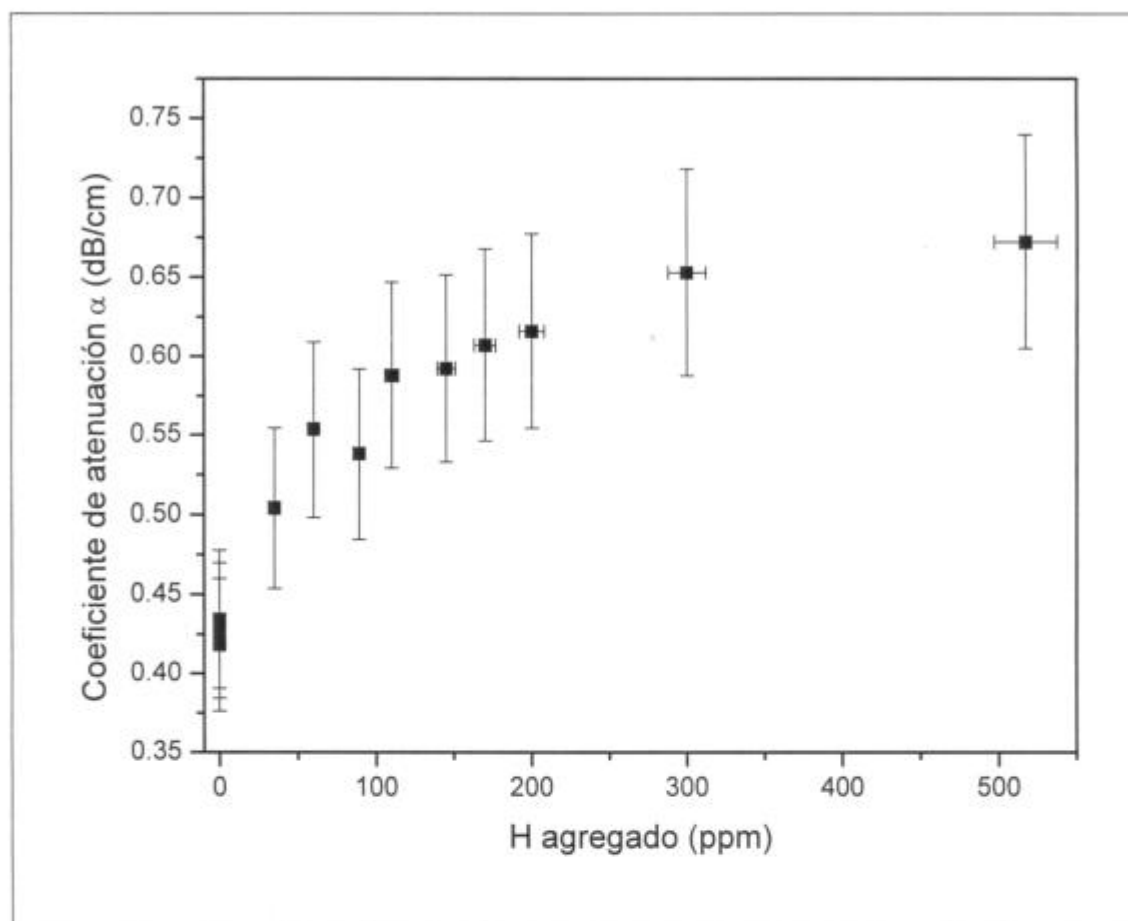


Fig. 5.2: Coeficiente de atenuación α (en dB/cm) para ondas ultrasónicas longitudinales a 10 MHz en función de la cantidad de hidrógeno agregado formando hidruros, para cada probeta.

5.2.2. Atenuación a 30 MHz

Para las mediciones de atenuación a 30 MHz, se tabularon los valores con igual criterio que para el caso de 10 MHz, y se construyó la Tabla 5.3. La Fig. 5.3 representa el coeficiente de atenuación en función de la carga de las probetas.

En este caso no se obtiene un comportamiento definido de la atenuación del material como en el caso anterior, sino que se observa que ésta va creciendo y decreciendo, dependiendo de la cantidad de hidrógeno con la que fue cargada cada probeta. Esa indeterminación bien podría estar justificada por el error de las mediciones. Si observamos en la Fig. 5.3 las barras de error, podemos ver que se superponen para todas las mediciones y en un porcentaje grande de las mismas, así que por este motivo podríamos concluir que

el método a 30 MHz no ve diferencias en la atenuación del material para las distintas cantidades de hidrógeno agregado a las distintas probetas.

Tabla 5.3: Para cada probeta y su respectiva carga de hidrógeno, se tabulan el coeficiente extraído del ajuste de la exponencial decreciente (1/t) de los sucesivos ecos, el coeficiente R² del ajuste exponencial, y el coeficiente de atenuación α (expresado en dB/cm) para ondas ultrasónicas longitudinales a 30 MHz.

Probeta	H agregado (ppm)	Coeficiente1/t ajustado	R ²	Atenuación α (dB/cm)
K	0	894.52	0.99982	2.03 ± 0.20
N	0	872.04	0.99966	2.08 ± 0.21
P	0	877.49	0.99739	2.07 ± 0.21
H	31.5 ± 1.4	827.44	0.99987	2.19 ± 0.22
E	60.5 ± 2.7	780.32	0.99905	2.33 ± 0.23
F	88.9 ± 4.0	810.17	0.99984	2.24 ± 0.22
C	107.0 ± 4.8	844.75	0.99865	2.15 ± 0.22
I	140.4 ± 6.3	861.29	0.99973	2.11 ± 0.21
B	170.6 ± 7.7	778.43	0.99942	2.33 ± 0.23
D	199.7 ± 0.9	787.66	0.99875	2.31 ± 0.23
M	304.5 ± 13.7	789.11	0.99662	2.30 ± 0.23
L	516.7 ± 23.3	752.91	0.99941	2.41 ± 0.24

No obstante, el comportamiento de la atenuación en función de la carga de hidrógeno obtenido se asemeja al descrito por P.K. De et al. para Zry-2 a la misma frecuencia de 30 MHz (aunque en ese trabajo no se detallan los errores de medición). Por lo tanto, aunque se pudiera disminuir el error de las mediciones, aun se haría imposible utilizar la medición de atenuación de ondas longitudinales a la frecuencia de 30 MHz para poder caracterizar niveles de hidruración, ya que tendría para un dado valor de atenuación varios posibles valores de hidrógeno cargado a la probeta, como se observa en la Fig. 5.3.

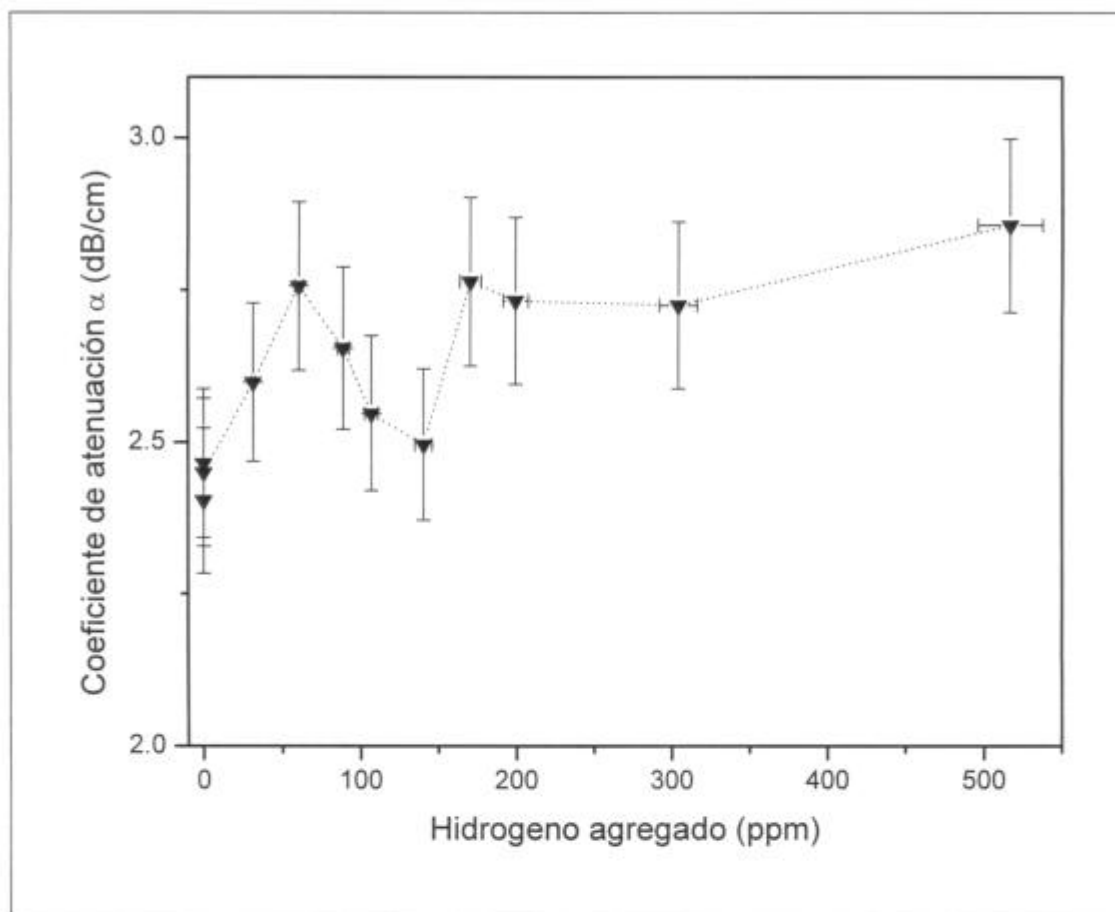


Fig. 5.3: Coeficiente de atenuación α (en dB/cm) para ondas ultrasónicas longitudinales a 30 MHz en función de la cantidad de hidrógeno agregado formando hidruros, en cada probeta.

En la Fig. 5.4, se grafica nuevamente el coeficiente de atenuación α (en dB/cm) para ondas ultrasónicas longitudinales, esta vez a 10 y a 30 MHz en función de la cantidad de hidrógeno, para tener una visión completa de la escala de cada una de las figuras anteriores. En esta figura se observa claramente la mayor atenuación a 30 MHz (como habíamos visto en el capítulo anterior cuando comparamos las Fig. 4.16 y 4.17, y el mayor error a la frecuencia más alta).

Más allá del error, podemos observar que el comportamiento de la atenuación a ambas frecuencias es creciente con el contenido de hidrógeno. Para ello se realizó un ajuste lineal, representado por las líneas rojas en la Fig. 5.4

Este comportamiento creciente tal vez sea causado por las dislocaciones que aparecen por la deformación de la red cuando se precipitan hidruros de circonio sobre la matriz α -Zr. Restaría aplicar un modelo de dislocaciones para hacer una predicción teórica cuantitativa del aumento de la atenuación para las dislocaciones generadas.

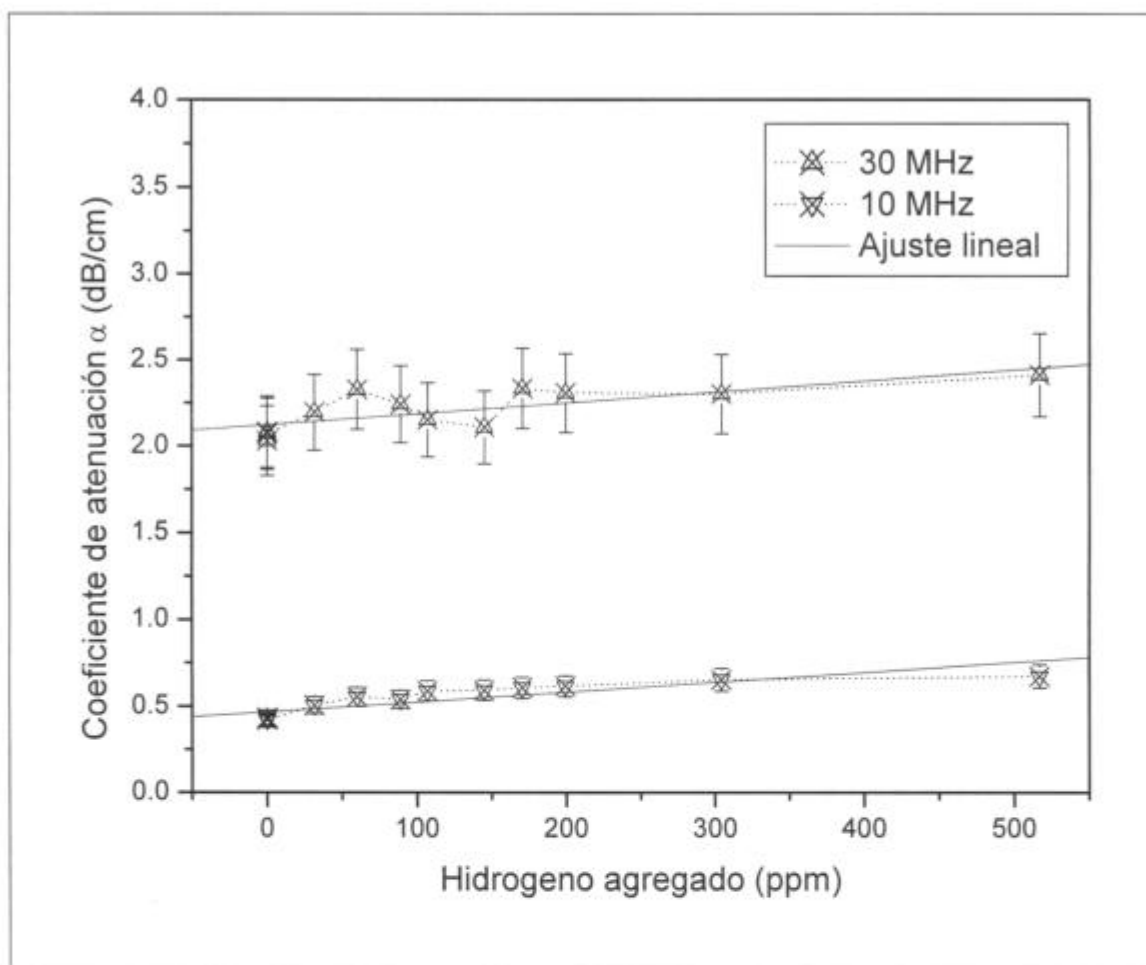


Fig. 5.4: Coeficiente de atenuación α (en dB/cm) para ondas ultrasónicas longitudinales a 10 y a 30 MHz en función de la cantidad de hidrógeno agregado formando hidruros, para cada probeta. La línea sólida representa el ajuste lineal de los puntos. Esta figura reproduce las dos figuras anteriores en una sola.

Otra posible fuente de atenuación podría ser causada por scattering en las interfases aparecidas al precipitarse los hidruros, entre hidruro-matriz α -Zr.

Capítulo 6

Conclusiones

Luego de haber construido, cargado y evaluado las catorce probetas, y de haber obtenido los resultados discutidos en el capítulo anterior, se pudieron extraer las principales conclusiones de la relación entre los parámetros ultrasónicos medidos y la carga de hidrógeno que se efectuó a las probetas. Siguiendo el mismo criterio utilizado en los capítulos anteriores, éstas se dividieron entre aquellas para las mediciones de velocidad, y las correspondientes a las mediciones de atenuación.

a-Para la medición de la velocidad se concluye que:

- * Para ondas longitudinales a 10 MHz de frecuencia se obtuvo un comportamiento creciente de la velocidad respecto de la cantidad de hidrógeno agregado.
- * En el grafico velocidad vs. hidrógeno agregado, se observaron tres mesetas, dos para contenidos de hidrógeno agregado de hasta aproximadamente 100 ppm, y la tercera para contenidos de H agregado entre 100 y 200 ppm. La existencia de las mismas tal vez se deba a deficiencias en la resolución del método.
- * El comportamiento de la velocidad respecto del hidrógeno agregado, nos permitiría inferir mediante la medición ultrasónica de una probeta (con una distribución uniforme de hidruros), la cantidad de hidrógeno formando hidruros con un error de 50 ppm, para el rango de cargas entre 0 ppm y 517 ppm. (Deberían hacerse más ensayos para valores mayores a las 200 ppm).

* El modelo pasó con éxito una prueba “poco representativa” de la determinación de la carga de una probeta, cuyo contenido de hidrógeno en forma de hidruros se desconocía.

* En el caso de esta Tesis no se pudo hacer un análisis de los hidruros para determinar el tipo de los mismos, pero según trabajos realizados por diversos autores, se puede estimar que los hidruros obtenidos son del tipo gama. (Queda pendiente el estudio de los tipos de hidruros).

* Si se comprobara que sólo se trata de hidruros de circonio tipo gama, estaría de acuerdo con la bibliografía la justificación del cambio de velocidad.

* Los valores medidos para las probetas sin carga de hidrógeno, fueron muy cercanos a los obtenidos en la literatura.

* El factor f , relativo a la textura de las probetas estaría en el rango entre 0.1 a 0.3. (Sería interesante en una posible continuación de este trabajo la medición de la textura de las probetas, para corroborar esta estimación).

b- Para la atenuación podemos concluir que:

* Los ajustes por el coeficiente R^2 del decaimiento de los sucesivos ecos por la atenuación en el material, en general fue muy bueno para las mediciones a 10 MHz y excelente para las realizadas a 30 MHz. Este coeficiente da una idea de cuan exponencial fue el decaimiento, por lo que podríamos decir que los efectos espurios que podían influenciar las mediciones fueron bajos.

* Como era de esperar los coeficientes de atenuación para las tres probetas sin carga, dan valores bastante cercanos, mas allá del considerable error.

* El comportamiento cualitativo de la atenuación a ambas frecuencias tiene una tendencia creciente con el contenido de hidrógeno

* Los valores obtenidos parecerían coincidir en su comportamiento con los observados en la bibliografía.

- A 10 MHz

* El error es grande frente a la diferencia de atenuaciones para por lo que no es un método recomendable para caracterizar la hidruración de elementos de Zry-4.

- A 30 MHz

* No se obtiene un comportamiento definido de la atenuación del material como en el caso anterior sino que se observa que ésta va creciendo y decreciendo, según la cantidad de hidrógeno cargada, aunque globalmente se observa un crecimiento más allá de las fluctuaciones.

* Las barras de error se superponen para todas las mediciones y en un porcentaje grande de las mismas, así que por este motivo podríamos concluir que el método a 30 MHz no ve diferencias en la atenuación del material para las distintas cantidades de hidrógeno agregado a las distintas probetas.

* Si el comportamiento fluctuante no fuera por el error sino por algún mecanismo de atenuación, aún se haría imposible utilizar estas mediciones para poder caracterizar niveles de hidruración, ya que tendría para un dado valor de atenuación varios posibles valores de hidrógeno cargado a la probeta.

Apéndice A

Interacción del circonio con hidrógeno gaseoso [21]

Si se somete al circonio a una atmósfera de hidrógeno gaseoso, éste puede absorber en solución una cierta cantidad de hidrógeno (H_M). De esta manera ocurre la reacción exotérmica:



La concentración del hidrógeno disuelto en el circonio está dada por la ley de Sieverts:

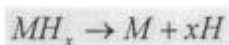
$$[H_M] = p_{H_2}^{1/2} \exp(-\Delta G/RT)$$

ΔG : Energía libre de la reacción, R: Constante de los gases, T: Temperatura expresada en °K, p_{H_2} : Presión parcial de hidrógeno.

En el circonio (de carácter exotérmico) se forman hidruros al superarse una determinada presión de equilibrio. Observando las isothermas presión vs. composición para el sistema Zr-H (Fig. 1) [37], vemos que a medida que el hidrógeno se disuelve en el metal, aumenta su concentración hasta el valor C_1 , igual a la solubilidad sólida terminal (SST). En ese valor comienza la precipitación de hidruro con composición MH_x . Al incorporarse más hidrógeno se incrementa la fracción en volumen del hidruro y la presión se mantiene constante en el valor de equilibrio hasta que todo el metal se transforme en hidruro. La presión de equilibrio o de disociación es una medida de la estabilidad del hidruro. A mayor concentración que C_2 el hidrógeno se disuelve en el hidruro. Para concentraciones menores que SST, la solubilidad de hidrógeno a una presión dada disminuye a medida que aumenta la temperatura (exotérmico). Sin embargo la SST aumenta con la temperatura y puede representarse por la ecuación:

$$SST = C_0 \exp(-\Delta H_s/RT)$$

donde ΔH_s es el calor de solución del hidruro [38], correspondiente a la reacción endotérmica:



Aunque la presión de equilibrio a baja temperatura es muy baja (Tabla A.1), lo que permitiría un fácil ingreso del hidrógeno, esto no ocurre fácilmente. La razón es que a

temperatura ambiente, se forma en la superficie del circonio una fina película de óxido que impide el ingreso del hidrógeno. A temperaturas superiores a 500 °C la película de óxido se disuelve en el interior del material y permite la hidruración del Zr [39].

Tabla A.1. Presiones de descomposición de aleaciones Zr-H [40].

	Temperatura, °C							
H ₂ ,Ppm	425	450	475	500	525	550	575	600
165	-	3,2x10 ⁻⁴	6,5x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻³	2,1x10 ⁻³	3,8x10 ⁻³	6,4x10 ⁻³	1,06x10 ⁻²
745	4,0x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻³	4,2x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²	3,2x10 ⁻²	7,8x10 ⁻²	1,3x10 ⁻¹	1,9x10 ⁻¹

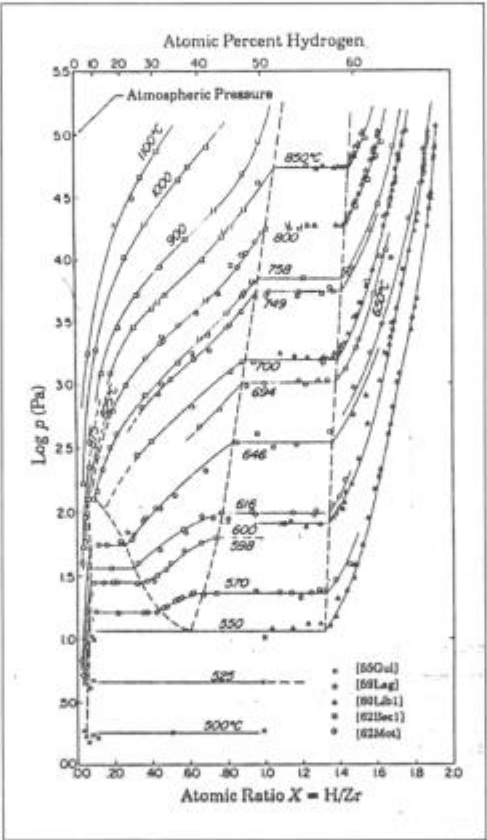


Fig. A.1: Isotermas presión - composición para el sistema Zr-H.

Diagrama de fases Zr-H [21]

En el diagrama de la Fig. A se observan las fases en equilibrio para cada temperatura y composición. La fase βZr, de más alta temperatura, es una solución sólida de estructura bcc que tiene una descomposición eutectoide a 550°C y 37,5 % at. de H. La fase

α Zr es una solución sólida con estructura hcp y relación $c/a < 1,63$. La solubilidad máxima de H (~5,9 % at.) se alcanza a la temperatura eutectoide. Para composiciones más altas (56,7 % at.) se presenta el hidruro de circonio δ de estructura fcc. A concentraciones mayores aún se obtiene el hidruro ϵ que es fct con relación $c/a < 1$. En condiciones fuera del equilibrio se puede obtener el hidruro metaestable γ , con estructura fct y $c/a > 1$ y composición ~50 % at de H.

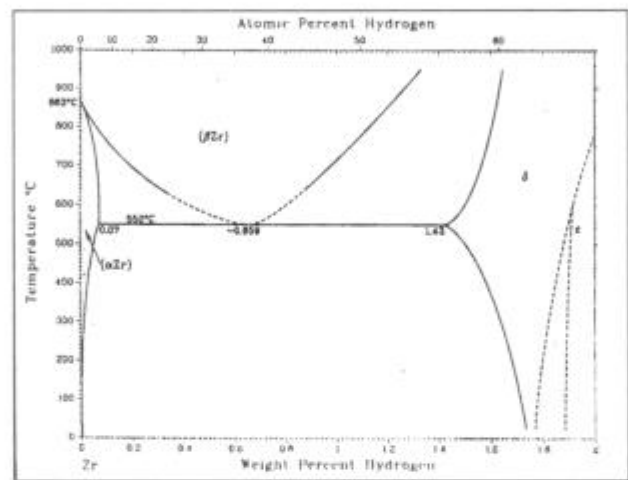


Fig. A.2: Diagrama de equilibrio del sistema Zr-H

Tabla A.2: Características estructurales del circonio y sus hidruros. Valores extremos de los obtenidos por distintos autores y reportados en [41].

Fase	Fórmula ZrH_x X	Estructura	Parámetros de red	
			a (Å)	c (Å)
Zr- α	0	Hcp	3,227-3.23	5.14-5.205
Zr- β	0	Bcc	3,6095	-
γ	1	Fct	4,586-4,5957	4,96-4,9686
δ	1,5-1,701	Fcc	4,778-4,7808	-
ϵ	1,76-1,997	Fct	4,884-4,9814	4,4509-4.5705

Solubilidad [21]

La solubilidad no puede expresarse por una única ecuación. Existe una importante histéresis (Fig.A.2) entre la solubilidad sólida terminal medida por calentamiento o

disolución de hidruros previamente precipitados (SSTD) y las curvas obtenidas por enfriamiento o precipitación (SSTP).

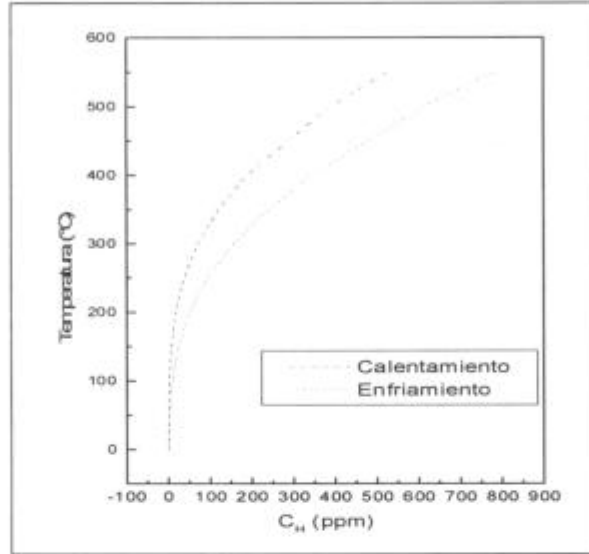


Fig. A.2: Histéresis observada en las curvas de solubilidad obtenidas por calentamiento o disolución de hidruros (SSTD) y precipitación o enfriamiento (SSTP).

El cambio de volumen que acompaña la precipitación de una partícula de hidruro produce una energía de deformación. Por otro lado la formación de un precipitado conlleva la formación de una interfase (de área A) que tiene asociada una energía superficial por unidad de área γ . Así el cambio de energía libre asociado a la precipitación de una partícula de hidruro dentro de una matriz de circonio se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta G_{Quim.} + \gamma \cdot A + \Delta G_{def.}$$

donde $\Delta G_{Quim.} < 0$ es la variación de energía libre de Gibbs asociada a la transformación química $Zr + xH \rightarrow ZrH_x$, $\gamma \cdot A > 0$ es la energía superficial y $\Delta G_{def.} > 0$ es la energía de acomodación del desajuste del precipitado. Parte de esa energía de deformación es recuperada cuando se disuelve el hidruro (componente elástica) y parte es perdida como deformación plástica. Esta última es la responsable de la histéresis registrada en las curvas de solubilidad. En caso de que la precipitación se produzca dentro de un campo de tensiones externas o residuales se deberá sumar un termino de energía de interacción de esas tensiones con la deformación producida por el precipitado [42].

Los valores experimentales de SSTD y SSTP obtenidos por diferentes autores, se pueden representar en forma de una ecuación de Arrhenius: $\log C_H = A - (Q / RT)$, donde

C_H es la solubilidad en ppm, T es la temperatura en $^{\circ}\text{K}$ y $R = 8.314\text{J}/(\text{mol K})$ es la constante de los gases. En la Tabla A.3 se reportan los valores de las constantes A y Q para Zr y algunas de sus aleaciones: Zr-2,5%Nb en peso, Zry-4 y Zry-2.

Tabla A.3: Datos de solubilidad sólida terminal de H en aleaciones de Zr.
 $C_H = A \exp(-Q / RT)$, $[C_H]$ =[ppm], $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$, $T(^{\circ}\text{K})$

Referencia	Material	Método	Rango de Temp (C)	Constantes	
				A (ppm)	Q (kJ/mol)
Sawatzky [43]	Zry-2	Equilibrio con capa hidrurada	260-560	8.5×10^4	31.81
Sawatzky y Wilkins [44]	Zry-2	Difusión térmica	300-515	2.88×10^5	40,68
	Zr-2,5%Nb			1.55×10^5	37,33
Kearns [22]	Zirconio	Cupla de difusión	260-525	1.31×10^5	36,46
	Zry-2, Zry-4		260-525	9.87×10^4	34,53
Slattery [23]	Zry-2	Dilatometría-Calentamiento	250-450	5.17×10^4	31,43
	Zry-4			1.02×10^5	35,45
	Zr-2,5%Nb			6.86×10^4	33,78

Una variación importante en las curvas de SSTP fue observada cuando se varía la temperatura de solubilización previa a la precipitación. Si las muestras se solubilizan a temperaturas entre 420 y 450 $^{\circ}\text{C}$ (SSTP1) el sobreenfriamiento necesario para iniciar la precipitación es mayor (15-30 $^{\circ}\text{C}$) que si la solubilización se realiza a 250-360 $^{\circ}\text{C}$ (SSTP2). Una mayor temperatura de solubilización favorece la disminución de las dislocaciones producidas por la precipitación previa con lo cual la precipitación debe iniciarse desde cero. SSTP1 correspondería a la nucleación, y SSTP2 se aproxima a la concentración en equilibrio con hidruros que crecen.

La precipitación también se inicia a temperatura más baja si no se alcanza la solubilización total en el ciclo calentamiento - enfriamiento.

Se observa un efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la SSTP: el sobreenfriamiento es mayor cuando más lento es el enfriamiento o si la muestra es pre-recocida por un largo tiempo.

La solubilidad sólida terminal es afectada por la historia térmica previa del material, presencia o ausencia de hidruros, temperatura máxima alcanzada, velocidad de enfriamiento, y sobre todo si el acercamiento a la temperatura es por calentamiento o disolución, por los elementos de aleación, grado de deformación previa. La SSTP obtenida por enfriamiento puede diferir de aquella alcanzada por incremento de la concentración de hidrógeno a una temperatura fija.

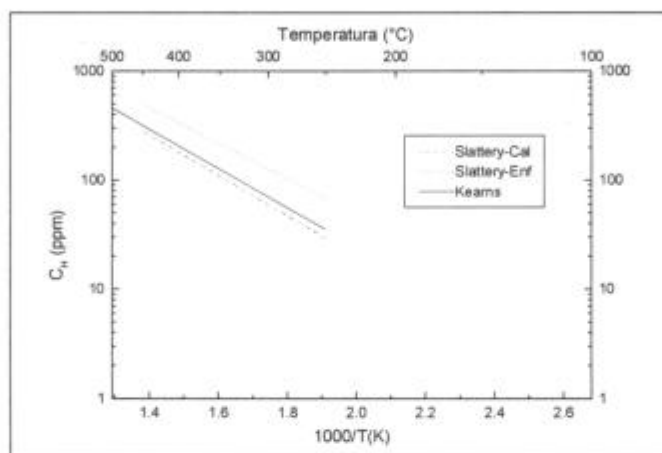


Fig. A.3: Curvas de Solubilidad de H en Zry-4, obtenidas por distintos autores.

Difusión del hidrógeno en circonio [21]

En la Tabla A.4 observamos el coeficiente de difusión de hidrógeno en circonio, aleaciones e hidruros. De los resultados obtenidos por Kearns [45] en Zr, Zry-2 y Zry-4 se desprende que el coeficiente de difusión en Zr y sus aleaciones monofásicas no presenta apreciables diferencias, de acuerdo a las conclusiones de este autor el coeficiente de difusión en Zr- α es independiente del tamaño de grano, trabajado en frío y variaciones en la composición. La difusión de H en Zr- β es aproximadamente 50 veces mayor que en Zr- α . Esto determina que la difusión en la aleación bifásica fase α y β será mayor que en Zr- α . En el material extrudado, donde la fase β se encuentra en forma continua, el coeficiente de difusión es un orden de magnitud mayor que en las aleaciones monofásicas (Zr- α). Cuando se trata a 565°C (descomposición y esferoidización de la fase β) la difusión se aproxima a la medida en (Zr- α). El coeficiente de difusión en (Zr- α) es 50 veces mayor que en el hidruro de Zr. La migración de hidrógeno en Zr y sus aleaciones puede ser

impulsada por un gradiente en la composición de hidrógeno, en la temperatura, o en las tensiones.

Tabla A.4: Coeficientes de difusión de Hidrógeno en Zr y sus aleaciones.

$$D_H = D_0 \exp(-Q / RT), T \text{ en } ^\circ\text{K y } R=8,314 \text{ J/(mol K)}.$$

Referencia	Material	Rango de T ($^\circ\text{C}$)	D_0 (cm^2/s)	Q (KJ/mol)
Kearns [45]	Zr- α	275-700	$7,73 \times 10^{-3}$	45,33
	Zry-4		$7,90 \times 10^{-3}$	44,91
Sawatzky [46]	Zry-2	260-350	$2,17 \times 10^{-3}$	35,07
Gulbransen et al.[47]	Hidruro ϵ y δ	60-250	$1,09 \times 10^{-3}$ (H) $0,73 \times 10^{-3}$ (D)	47,71

Apéndice B

Análisis de Errores en la Medición de Velocidad

La velocidad de propagación del pulso (v), se puede calcular como vimos en el Capítulo 3 mediante la fórmula:

$$v = \frac{d}{t}$$

d : distancia recorrida

t : tiempo de viaje.

La fórmula de la propagación de errores de medición puede escribirse como:

$$\Delta v = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial d} \right)^2 (\Delta d)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)^2 (\Delta t)^2 \right]^{1/2}$$
$$\Delta v = \left[\left(\frac{1}{t} \right)^2 (\Delta d)^2 + \left(\frac{v}{t} \right)^2 (\Delta t)^2 \right]^{1/2}$$

Las mediciones realizadas para el cálculo de la velocidad son de la distancia viajada, y el tiempo en recorrerla, y sus errores son Δd y Δt respectivamente.

La medición de distancia en el caso de pulso eco por rebote en el fondo de la probeta es dos veces el espesor de la probeta. Por lo tanto el error de esta medición Δd estará dado por el error de la medición del espesor de la probeta. El error de esta medición puede disminuirse más allá de la exactitud de la preparación de la probeta. Existen técnicas de medición de espesor de excelente precisión, por ejemplo interferometría láser. Si se pudieran realizar mediciones con esas precisiones, el mayor error estaría en la determinación del tiempo.

La medición de tiempo lleva un análisis más detallado, ya que durante el trabajo hemos dicho que existen varios métodos para su determinación, cada uno con su error.

Los tiempos medidos mediante la digitalización de la señal se miden en bytes, debiéndose trasladar luego a segundos para posteriores cálculos.

Para el método de superposición el error de medición del tiempo está dado por dos factores. Uno es la correcta superposición de dos ecos de la señal de RF que pueden estar corridos en uno o más períodos de la onda. El otro determinado por la resolución de la placa digitalizadora. Comparando ambos errores para el caso de este trabajo, el error dado por la resolución de la placa es de al menos dos órdenes de magnitud menor que el de una mala superposición. En el caso de una señal poco distorsionada, en la cual la superposición sea clara y evidente, el método tiene un muy bajo porcentaje de error, comparable al del método que veremos a continuación.

Como hemos visto, la ventaja del método de correlación cruzada está dada en el caso en el cual los ecos se distorsionan y causan que la superposición sea confusa. Para este método no existe el concepto de superposición de los múltiples picos del eco, sino que se toma el pulso como un todo. En este caso el error queda supeditado al error de medición en la determinación del tiempo de los máximos, en la escala de la digitalización. Pero como hemos analizado en el Capítulo 4, pueden aparecer efectos anómalos en la medición, causados por el hecho de que las señales son discretas y la cantidad de puntos digitalizados a veces resulta insuficiente, causando errores en la determinación del máximo, y por consiguiente derrumbándose la precisión del método.

Si en el caso del método de superposición se pudiera eliminar la indeterminación en la superposición de los ecos, y en el método de correlación cruzada no aparecieran errores por la discretización, el error de ambos métodos sería del mismo orden.

Bibliografía

- [1] - R. Truell, C. Elbaum and B. Chick; Ultrasonic Methods in Solid State Physics, Academic Press, N.Y. (1969).
- [2] M.P. Gómez, Caracterización de materiales mediante técnicas de ultrasonido, Tesis de Lic. Cs. Físicas., Dto. Física, FCEyN, UBA (2000).
- [3] E. Papadakis, Physical Acoustic, Chapter 15, 269-328, Ed. P. Mason, Academic Press (1972).
- [4] E. Papadakis, J. Acoust. Soc. Am., 37, 711-717 (1965).
- [5] L. Merkulov, Soviet Phys.- Tech. Phys (English transl.), 1, 59-69 (1956).
- [6] L. Merkulov, Soviet Phys.- Tech. Phys (English transl.), 2, 1282-1286 (1957).
- [7] E. Lifshits and G. Parkhomovskii, Zh. Eksperim. I Theoret. Fiz, 20, 175 (1950).
- [8] D. Hull, H. Kautz and A. Vary; Mat. Eval., 43, 1455-1460 (1985).
- [9] R. Roderick and R. Truell, J. Appl. Phys., 23, 267 (1952).
- [10] E. Papadakis, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 33, 1616 (1961).
- [11] H.J. Mc Skimin, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 33, 1, 12 (1961).
- [12] E. Papadakis, J. Acoust. Soc. Am., 42, 1045 (1967).

- [13] D. Chung, D. Silversmith and B. Chick, *The Review of Scientific Instruments*, 40, 5, 718-720 (1969).
- [14] G. Leisk and A. Saigal, *Mater. Eval.* 840-843 (1996).
- [15] H. Seki, A. Granato and R. Truell, *J. Acoust. Soc. Am.*, 28, 230-238, (1956).
- [16] A. Gray and G. Mathews, *A treatise on Bessel functions*, Macmillan, N.Y. (1952).
- [17] A. Williams, *J. Acoust. Soc. Am.*, 23, 1 (1951).
- [18] E. Papadakis, *J. Acoust. Soc. Am*, Vol. 31, 2, 150 (1959).
- [19] E. Papadakis, *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, 5, 1586 (1964).
- [20] R. Truell and W. Oater, *J. Acoust. Soc. Am.*, 31, 150 (1959).
- [21] G. Domizzi, *Influencia del H sobre las aleaciones base zirconio*, Tesis Doctoral, Cáp.II, IT, UNSAM-CNEA (2000).
- [22] J.J. Kearns, *J. Nucl. Mater.*, 22, 292 (1967).
- [23] G.F. Slattery, *J. of the Institute of Metals*, 95, 43 (1967).
- [24] Operation and service manuals. Modules 7700, 760, 2470, 110, 122B, MATEC inc., USA.
- [25] MATEC application note, AN 104. MATEC inc., USA.
- [26] P.K.De et al., *J. of Nucl. Mater.*, 252, 43-54 (1998).

- [27] Konishi and Hongi, 6th. International Conference On Zirconium In The Nuclear Industry, ASTM, p. 256-268 (1984).
- [28] E. Fisher and C. Renken, J. of Nucl. Mater., 4, 311-315 (1961).
- [29] T. Jayakumar et al., J. of Nucl. Mater., 255, 243-249 (1998).
- [30] J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer and N. Ridley, J. Nucl. Mater., 42, 142 (1972).
- [31] D. O. Northwood and D.T.H. Lim, Metallography, 14, 21(1981).
- [32] G.C. Weatherly, Acta Met., 29, 501 (1981).
- [33] S.S. Shidu, L. Heaton and M. H. Mueller, Bull. Am. Phys. Soc., 5, 461 (1960).
- [34] G.J.C. Carpenter, J. Nucl. Mater., 48, 264 (1973).
- [35] G.J.C. Carpenter, J.F. Watters, and R.W. Gilbert, J. Nucl. Mater., 48, 267(1973).
- [36] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martín y F.D. Manchester, Bull. of Alloy Phase Diagrams, 11, N° 4., 385 (1990).
- [37] R. Dutton, Reporte de AECL N° 6272.
- [38] E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, J. Electrochemical Society, 101,N°7, 348 (1954).
- [39] E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, J. of Metals., Trans. AIME., 203, 136 (1955).
- [40] A. Aladjem, Solid State Phenomena, Diffusion and defect data. B, 49-50, Cap. 7. P. 281 (1996).
- [41] D.J. Cameron and R.G. Duncan, J. Nucl. Mater. 68, 340 (1977).

- [42] M.P. Puls, Reporte de AECL N° 8381, (1984).
- [43] A. Sawatzky, J. Nucl. Mater., 2, N° 1, 62 (1960).
- [44] A. Sawatzky and J.S. Wilkins, J. Nucl. Mater., 22, 304 (1967).
- [45] J.J. Kearns, J. Nucl. Mater., 43, 330 (1972).
- [46] A. Sawatzky, J. Nucl. Mater. 2 N°1, 62 (1960).
- [47] E.A. Gulbransen y K.F. Andrew. J. Electrochemical Society, 101,N° 11, 560 (1954).

