

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

Rotura Diferida Inducida por Hidruros en Zr-2,5Nb ^(*)

por J. Ignacio Mieza

Directores

**Dra. Gladys Domizzi
Dr. Gustavo L. Vigna**

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

República Argentina

Febrero de 2009

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION CAC

AGRADECIMIENTOS

Muy especialmente a mis directores Gladys Domizzi y Gustavo Vigna por su constante dedicación y apoyo a lo largo del trabajo

A mis compañeros del Grupo Daño por Hidrógeno: María Inés Luppo, Alfredo Hazarabedian, Pablo Bruzzoni, Guillermo Anteri, Hernán de Cicco, José Ovejero García, becarios y pasantes (Ana María Pérez, Agustina Guitart, Carolina Hurtado, Patricia Castaño, Abner Aguilar, Francisco Garro, Gastón Gerome,) por su camaradería y cordialidad.

Al personal del departamento de Materiales (administrativos, técnicos, profesionales) que me ha ayudado repetida y cordialmente de diversas maneras

A Enrique Chomik por la dedicación y trabajo desinteresado en la prefisuración por fatiga de las probetas.

A Claudio DiGrillo por la realización de los difractogramas de Rayos X

A Ricardo Montero y Ramón Castillo Guerra por el apoyo brindado en los trabajos de metalografía. A Gonzalo Porta por la realización de los ensayos de tracción uniaxial.

A Hilda Lanza y Gabriela Leyva, por permitirme y enseñarme con paciencia a medir con el calorímetro diferencial de barrido.

Al personal de microscopía electrónica, Gonzalo Zbilici, Patricia Bozzano y Adriana Domínguez por su valiosa colaboración.

A Rubén Ríos del Grupo UAMCV-CAE por las mediciones de hidrógeno por espectrometría

Al grupo de Ondas Elásticas por el préstamo de equipos y sensores de emisión acústica

Al personal de los talleres mecánicos por el mecanizado de las probetas.

A mi familia, por estar siempre apoyando. A mis amigos y gente querida (Guille, Caro, Horacio, Vanina, Martín y Vanesa) por acompañarme y alentarme.

Al personal y docentes del Instituto Sabato por la oportunidad y libertad que me brindaron para realizar el trabajo. A la CNEI y al CONICET por la infraestructura y el apoyo económico.

RESUMEN

La Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) es un mecanismo de fractura dilatado en el tiempo que ocurre en materiales formadores de hidruros, como es el caso del circonio y sus aleaciones. En particular, la aleación Zr-2,5Nb es utilizada en la fabricación de los tubos de presión de las centrales nucleares tipo CANDU. Para caracterizar la severidad del proceso de RDIH se mide la velocidad de avance (V_p) de las fisuras dentro del material, dado que este valor es necesario para evaluar la vida útil en servicio de los tubos aplicando el criterio de diseño LBB (*Leak Before Break*). La velocidad puede ser estimada de manera destructiva, calculando el cociente entre la longitud de fisura y el tiempo de propagación. Sin embargo, como la fractura de los hidruros ocurre dentro del material, no es posible determinar, sin ayuda de alguna técnica no destructiva, el comienzo de la propagación de las fisuras y por lo tanto el tiempo de propagación. Una de las técnicas utilizadas es la emisión acústica (EA), que detecta las ondas elásticas generadas por las fracturas de los hidruros y las convierte en una señal eléctrica proporcional.

La velocidad de fisuración de los tubos se ve afectada por variables tales como la microestructura del material, las tensiones mecánicas aplicadas y las condiciones ambientales.

En este trabajo se puso a punto la técnica de EA para detectar la propagación de fisuras por RDIH en laboratorio y posteriormente se midieron experimentalmente las velocidades de fisuración, en tres diferentes tubos de Zr-2,5Nb, no irradiados, como los utilizados en las centrales nucleares tipo CANDU. Se aplicaron diferentes tratamientos térmicos para modificar la microestructura y evaluar este efecto sobre la velocidad de RDIH.

Los materiales se caracterizaron a través del estudio de las fases por difracción de Rayos X, por ensayos mecánicos midiendo la tensión de fluencia, por análisis metalográfico y por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En los ensayos de RDIH propiamente dichos se analizaron las señales de emisión acústica y las superficies de fractura una vez finalizados los mismos.

La posibilidad de predecir la velocidad de propagación de fisuras por RDIII (a partir de parámetros conocidos) es una herramienta útil y necesaria en el momento de evaluar la vida remanente de un tubo en servicio sobre el cual se hubiera detectado una fisura o entalla. En este trabajo se combinaron dos modelos teóricos para calcular la V_p , obtenidos por otros autores, a fin de eliminar la incertidumbre en la elección de algunos parámetros. Asimismo se compararon los valores experimentales con los calculados para evaluar la validez de los mencionados modelos y discernir el peso que cada parámetro tiene sobre la V_p . Se midieron la solubilidad de hidrógeno y la tensión de fluencia en la aleación Zr-2,5Nb para utilizarlos en el modelo. Los resultados obtenidos están en muy buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos.

Se encontró que la velocidad de RDIII disminuye con el incremento del tiempo y de la temperatura de los tratamientos térmicos a los que se someten los materiales, los cuales modifican la composición química y morfológica de la microestructura. Se asoció este comportamiento a una disminución en el valor del coeficiente de difusión de hidrógeno en la aleación por la discontinuidad en los caminos rápidos de difusión. Se verificó que el efecto de la tensión de fluencia, en las mediciones de las longitudes de estrias, no sería suficiente para explicar el cambio registrado en la velocidad, fortaleciendo la hipótesis del coeficiente de difusión como fuerza impulsora principal en el cambio de la velocidad de RDIII.

Se midieron además los tiempos de incubación con diferentes radios de fisura iniciales, registrándose un aumento en dicho tiempo en aquellas probetas cuyo radio es mayor. El mismo efecto se encontró en aquellos materiales con tensión de fluencia comparativamente más bajo.

Se encontró una relación lineal entre la velocidad de RDIII y la variación de las cuentas acumuladas de las señales de EA, que permite, manteniendo la configuración geométrica y acústica del sistema, contar con una herramienta no destructiva y en tiempo real para evaluar la velocidad durante los ensayos para cualquiera de los materiales estudiados.

A partir de un estudio de los tiempos registrados de las señales de EA se encontró que las fracturas de los hidruros durante la RDIII serían mucho más cercanas que algunas aproximaciones previstas en la literatura.

INDICE

RESUMEN	3
1 INTRODUCCIÓN.....	7
2 MATERIAL DE LOS TUBOS DE PRESIÓN DE Zr-2,5 Nb	12
Composición de la Aleación	12
Fabricación y Estructura	13
Propiedades Mecánicas.....	14
3 HIDRÓGENO EN EA ALEACIÓN Zr-2,5Nb	16
Ingreso de H en los Tubos de Presión.....	16
Diagrama de Fases Zr-H / Hidruros.....	16
Solubilidad de H en Aleaciones de Zr	18
Difusión de H en Aleaciones de Zr-2,5Nb.....	26
4 ROTURA DIFERIDA INDUCIDA POR HIDRUROS (RDIH).....	29
Aspectos Generales.....	29
Efecto de la Temperatura	31
Efecto de la Tensión Aplicada	32
Efecto del Factor de Intensificación de Tensiones K_I	33
Longitud Crítica de Hidruros.....	34
Tiempo de Incubación.....	36
Efecto de la Microestructura.....	36
Modelo Teórico de RDIH	37
5 EMISIÓN ACÚSTICA (EA)	40
Descripción General.....	40
Parámetros de las Señales	41
Guías de Ondas	43
Efecto Apertura.....	43
Aplicación de Emisión Acústica a la RDIH	44
6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	46
Carga de Hidrógeno	46
Probetas.....	49
Prefisuración	50
Máquina de Ensayo y Montaje	53
Ciclo Térmico	54

Sistema de Emisión Acústica.....	55
Microscopía Óptica.....	56
Difracción de Rayos X.....	57
Calorimetría Diferencial de Barrido	58
Mediciones de Hidrógeno por Cromatografía	59
Medición de la Tensión de Fluencia	60
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	61
Materiales y Ensayos	61
Condiciones de Ensayo	62
7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
Análisis de Fases por Difracción de Rayos X.....	65
Curvas de Solubilidad Sólida Terminal	67
Tensión de Fluencia	71
Tiempos de Incubación	72
Longitud de las Estrias.....	72
Velocidad de Propagación de RDH.....	76
Modelo Teórico de RDH	81
Análisis de Emisión Acústica	85
Fractura de hidruros	88
8 CONCLUSIONES.....	90
ANEXO A	91
ANEXO B.....	97
TRABAJO FUTURO	102
PUBLICACIONES.....	103
BIBLIOGRAFIA	105

1 INTRODUCCIÓN

Muchos reactores nucleares utilizan dentro de su núcleo aleaciones de circonio (Zr), por sus buenas propiedades mecánicas, su alta resistencia a la corrosión y por la baja sección eficaz a la captura de neutrones. En particular, la aleación Zr-2,5Nb, es utilizada, desde hace varios años, para la fabricación de los tubos de presión de los reactores nucleares tipo CANDU (CANadian Deuterium Uranium). En Argentina, la Central Nuclear Embalse (CNE) opera con un reactor de este tipo.

Estos reactores poseen el núcleo dentro un gran recipiente, denominado Calandria, que es atravesado horizontalmente por alrededor de 400 canales de combustibles (CANDU 600). Cada canal está formado por dos terminales de cierre (*end fittings*) y un tubo de presión (concéntrico con un tubo de calandria) en el cual se alojan 12 o 13 elementos combustibles conteniendo uranio natural. La Figura 1.1 muestra un esquema de un reactor de este tipo, y la Figura 1.2 presenta un detalle de un canal de combustible.

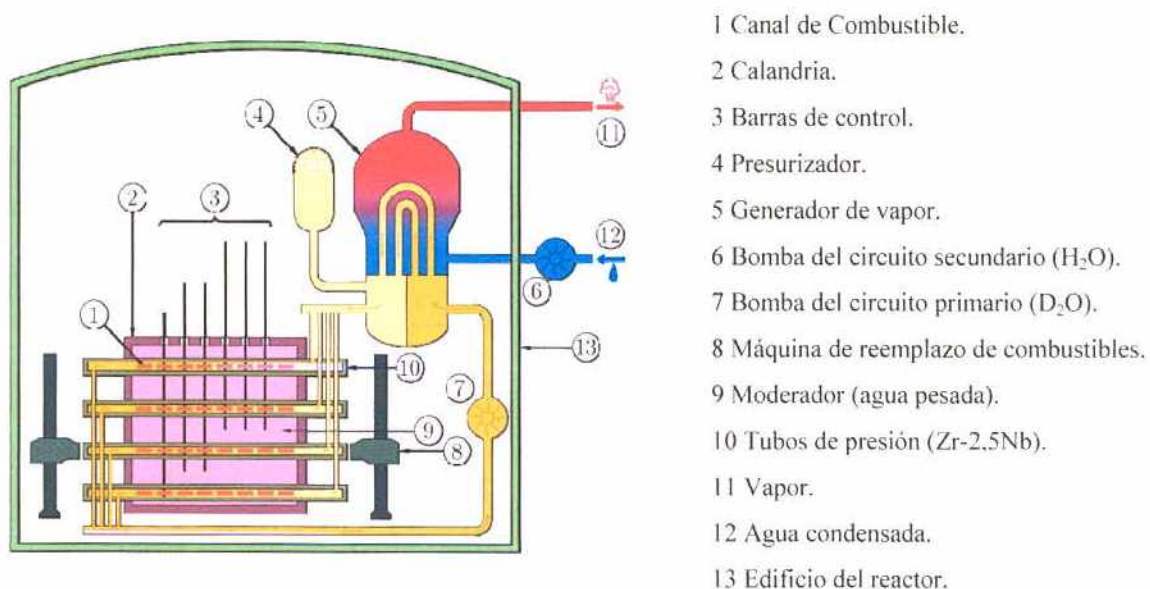


Figura 1.1 Diagrama de un reactor CANDU [1].

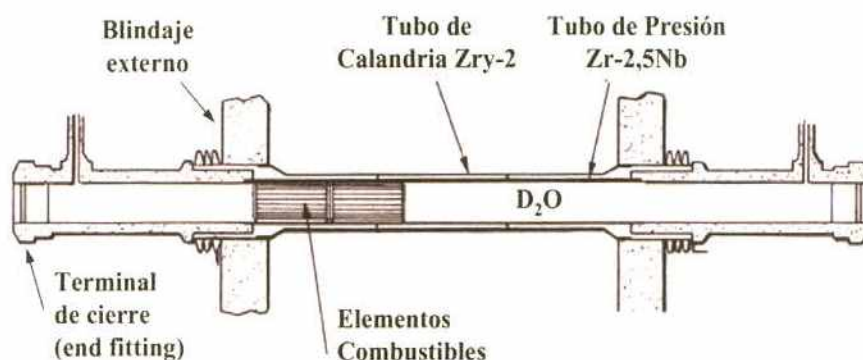


Figura 1.2. Detalle de un canal de combustible de un reactor tipo CANDU.

A través de los tubos de presión circula agua pesada (D_2O) a una presión de 9,65 MPa, que actúa como moderador de neutrones y como refrigerante de los elementos combustibles. La presión interna produce a una tensión circunferencial (*hoop*) de alrededor de 130 MPa. El agua pesada ingresa aproximadamente a 250 °C y sale con un incremento de temperatura de alrededor de 50 °C. Entre el tubo de presión y el tubo de calandria se encuentra un gas, denominado anular, que aísla térmicamente al tubo de presión del moderador (D_2O a 65 °C) que circula fuera del tubo de calandria, y además se utiliza para detectar pérdidas del refrigerante en el caso de una fisura pasante de los tubos de presión. Para evitar el contacto entre los tubos de presión y calandria se colocan entre ellos una serie de anillos espaciadores.

La aleación Zr-2,5Nb comparada con otras aleaciones de circonio ha demostrado ser más resistente a deformaciones por creep, lo que ha permitido reducir el espesor de la pared de los tubos y por consiguiente producir mayor economía del flujo neutrónico. Además, posee mayor resistencia a la corrosión en el ambiente del reactor y menores tasas de ingreso de hidrógeno y sus isótopos.

Por otra parte, las aleaciones de circonio son susceptibles a degradarse en presencia de hidrógeno (o deuterio) en su matriz. Los mecanismos más importantes de fallas por interacción con hidrógeno son la fragilización por hidruros, la formación de ampollas [2] y la Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) que es el tema de estudio de esta tesis [3].

La RDIH involucra tres fenómenos diferentes: difusión de átomos intersticiales en un campo de tensiones, transformaciones de fase y fractura. Básicamente, el mecanismo de RDIH consiste en la difusión de hidrógeno en un gradiente de tensiones, la precipitación y

crecimiento de fase hidruro y su rotura al alcanzarse condiciones críticas de fractura. La repetición de este fenómeno hace avanzar las fisuras dentro de los materiales. Esta variedad de fenómenos y sus interacciones resultan en un fenómeno con múltiples variables, complejo de estudiar. Si bien existe mucho trabajo sobre el tema, aún quedan aspectos sin dilucidar.

Históricamente, se han detectado fallas en distintos componentes fabricados con esta aleación (Zr-2.5Nb). La primer referencia que se tiene, corresponde a la falla de un contenedor experimental de combustibles [4], en cuyos extremos soldados se concentraron tensiones que llevaron a la falla por RDII a temperatura ambiente.

En las unidades 3 y 4 de la central nuclear Pickering en Canadá, entre los años 1974 y 1975, se observaron pérdidas en varios de los tubos de presión [3]. Las fisuras por RDII se iniciaron en la superficie interior de los tubos, en la zona cercana a una unión roscada de los terminales de cierre (end fittings) y luego se propagaron en el plano radial-axial de los tubos. La causa se debió a las altas tensiones residuales en sentido circunferencial luego de los procesos de mandrilado y terminación. El mismo fenómeno ocurrió en el reactor nuclear Bruce, Canadá, en el año 1982 [5]. Nuevamente en 1986 [6], en el reactor nuclear Bruce, se detectaron pérdidas en uno de los tubos de presión, corroborando luego que el origen fue por rotura diferida inducida por hidruros. Por otra parte, en componentes de uso no nuclear, se detectó la fisuración a temperatura ambiente en componentes fabricados con Zr-2.5Nb comercial (grado 705) utilizados en procesos químicos, soldados por GTA (*Gas Tungsten Arc*) y pérdidas en pernos de Zr-2.5Nb soldados en la puerta de cierre de un recipiente de presión [7,8].

Debido a un problema de diseño en la ubicación de los anillos espaciadores en los reactores CANDU de la década de 1980, como es el caso del reactor de la CNE, puede ocurrir el contacto entre los tubos de Presión y Calandria, tal como sucedió en varias unidades CANDU (ej. Pickering 1 y 2). En el punto de contacto, por el gradiente térmico que se origina, es posible la formación ampollas con las subsecuentes fisuras asociadas que pueden propagarse por Rotura Diferida Inducida por Hidruros.

Aunque existe un programa de reposicionamiento de los anillos espaciadores para corregir el problema del contacto entre los tubos, la posibilidad de fisuras previas es una hipótesis factible [9]. Al reposicionarse un tubo que contenga una ampolla de hidruro desaparece el

gradiente térmico y el hidrógeno de la ampolla puede redistribuirse, dejando las fisuras dentro de la matriz de Zr-2.5Nb en condiciones de propagar por RDII. Otro posible iniciador de RDII son fallas o rayaduras producidas en los tubos durante las operaciones de instalación o manipuleo de los tubos.

Como su nombre lo indica, el proceso de RDII evoluciona en el tiempo, y de esta forma permite, una vez detectada una fisura en condiciones de propagar, que se tomen acciones antes que la fisura alcance un tamaño crítico que lleven a la rotura del componente. La velocidad de propagación depende de diferentes variables como son los ciclos térmicos, el contenido de hidrógeno, las tensiones (aplicadas o residuales) y la microestructura del material.

Todo lo anterior motiva el interés de profundizar los estudios de RDII en el material de los tubos de presión, en particular sobre el conocimiento o estimación de la velocidad de propagación.

Los objetivos de esta tesis fueron implementar la técnica de Emisión Acústica (EA) para medir las velocidades de RDII en ensayos de laboratorio, por otro lado, analizar los efectos de los tratamientos térmicos sobre la velocidad de RDII; para ello se utilizaron materiales provenientes de tres diferentes tubos de Zr-2.5Nb sin irradiar. Finalmente, evaluar, mejorar y aplicar los modelos teóricos existentes en la literatura del fenómeno de RDII.

Cabe aclarar que en el marco del título de este trabajo existiría la posibilidad de analizar otros aspectos del fenómeno que aquí no se estudian; la elección del título tiene como fundamento acercar al lector una noción somera del contenido aunque sin la pretensión de abarcarlo.

El trabajo se presenta en forma de capítulos, en donde se desarrollan desde las características de los materiales, los aspectos básicos de los procesos y las técnicas, hasta los resultados, discusiones y conclusiones.

En el Capítulo 2 se describen las características de la aleación Zr-2.5Nb, el proceso de fabricación de los tubos de presión, la microestructura y algunas de sus propiedades mecánicas.

En el Capítulo 3 se presentan las reacciones entre el hidrógeno y la aleación, las fases que se forman, la solubilidad y la difusión del hidrógeno en circonio y sus aleaciones.

El Capítulo 4 describe los aspectos generales del proceso de Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDHI).

El Capítulo 5 está dedicado a la técnica de Emisión Acústica y a su utilización en la detección de RDHI.

En el Capítulo 6 se describen las técnicas y procedimientos utilizados en los ensayos experimentales y de caracterización de los materiales.

En el Capítulo 7 se presentan los resultados y las discusiones de los ensayos experimentales y de la aplicación del modelo teórico.

Finalmente se exponen las conclusiones del trabajo y las líneas futuras de trabajo.

2 MATERIAL DE LOS TUBOS DE PRESIÓN DE Zr-2,5 Nb

Composición de la Aleación

Los tubos de presión para los reactores CANDU actuales son fabricados con la aleación Zr-2,5Nb, cuya composición típica de aleantes e impurezas se listan en la Tabla 2.1. El diagrama de fases de equilibrio de Zr-Nb se muestra en la Figura 2.1.

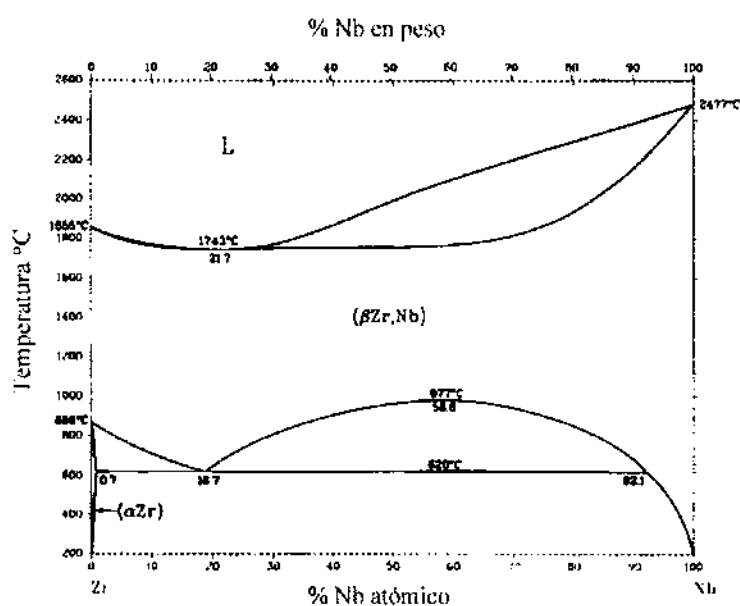


Figura 2.1 Diagrama de fases Zr-Nb [10].

Tabla 2.1 Composición química de los tubos de presión CANDU de Zr-2,5Nb [11]

	Antes de 1987	Actual
Niobio	2,4 a 2,8% en peso	2,5 a 2,8% en peso
Oxígeno	900 a 1300 ppm	1000 a 1300 ppm
Carbono	<270 ppm	< 125 ppm
Cromo	<200 ppm	< 100 ppm
Hidrógeno	<25 ppm	< 5 ppm
Hierro	< 1500 ppm	< 650 ppm
Níquel	< 70 ppm	< 35 ppm
Nitrógeno	< 65 ppm	< 65 ppm
Silicio	< 120 ppm	< 100 ppm
Tantalio	< 200 ppm	< 100 ppm
Circonio y otras impurezas	balance	balance

Fabricación y Estructura

La ruta de fabricación, como se muestra en la Tabla 2.2, se basa principalmente en una extrusión a alrededor de 815 °C y en un trefilado en frío de aproximadamente 27%. La microestructura final, ver Figura 2.2, está formada por granos alargados de fase α -Zr (hasta 0,6% en peso de Nb) rodeados de fase β -Zr retenida (~20% en peso de Nb). La fase α -Zr es hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp), con dimensiones aproximadas de 0,5 μm , 1-5 μm y 10-20 μm en la dirección radial, circunferencial y axial respectivamente [12]. En cambio, la fase β -Zr es de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con dimensiones alrededor de $0,3\pm0,14\ \mu\text{m}$, $2,9\pm0,9\ \mu\text{m}$ y $5,5\pm3,1\ \mu\text{m}$ en la dirección radial, circunferencial y axial respectivamente [13].

Tabla 2.2 Ruta de fabricación de los tubos de presión CANDU. [14]

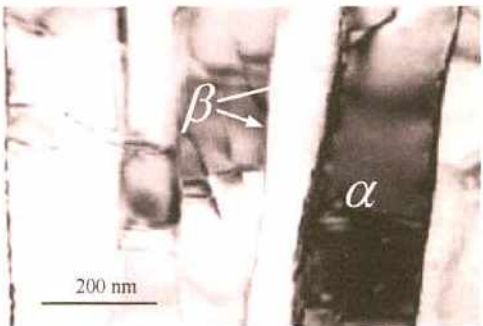
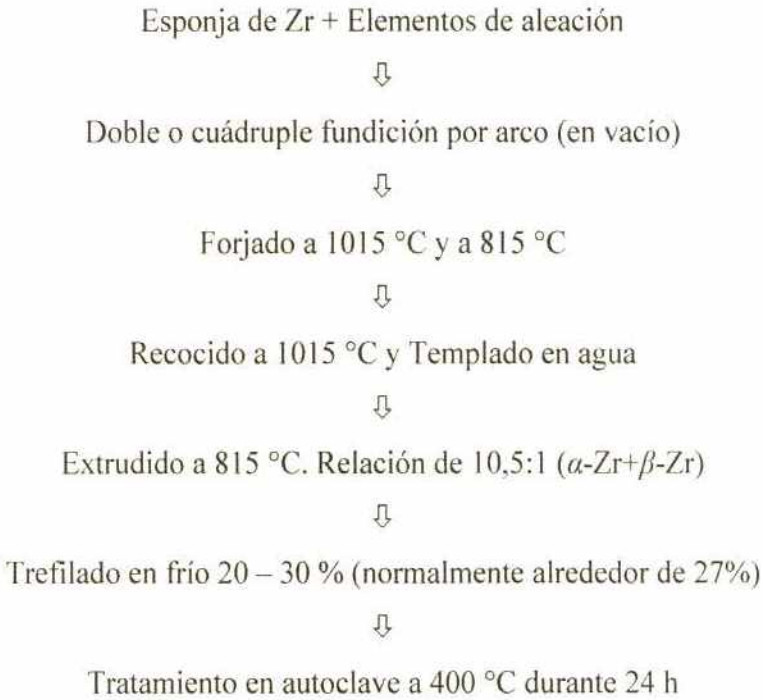
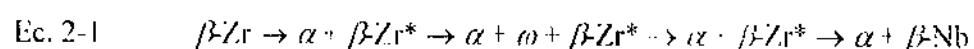


Figura 2.2. Microestructura de un tubo de presión antes de entrar en servicio [15].

Debajo de la temperatura eutéctide (610 °C), la fase β -Zr retenida (~20% Nb) es metaestable y puede evolucionar hacia la fase de equilibrio β -Nb (~85% Nb) [16]. Durante la descomposición, dependiendo de la temperatura y del tiempo [16,17], se forma una nueva fase ω metaestable de estructura hcp con bajo contenido de Nb.

Luego del trefilado, los tubos son sometidos a un tratamiento térmico de 24 horas a 400 °C, para formar una capa de óxido protector contra la corrosión. En este tratamiento térmico comienza la descomposición de la fase β -Zr retenida. Se observa un enriquecimiento progresivo de Nb en la fase β , y además un cambio morfológico de los ligamentos continuos de fase β -Zr que se fraccionan, tendiendo a quedar partículas aisladas. Las etapas de la descomposición se representan en la Ec. 2-1 [13], donde el término β -Zr* indica una etapa intermedia de enriquecimiento en Nb (entre 20 y 85%) de la fase β -Zr.



Luego del proceso de trefilación quedan altas tensiones residuales en el tubo, resultando los planos basales en compresión en aquellos granos α -Zr cuyo eje c es aproximadamente paralelo a la dirección circunferencial, y en tracción en aquellos granos cuyo eje c es aproximadamente paralelo a la dirección radial del tubo.

Propiedades Mecánicas

En la Tabla 2.3 se listan algunas de las propiedades mecánicas para un tubo de presión en distintas direcciones y en diferentes condiciones de temperatura e irradiación. Se ha encontrado también, que en conjunto con la descomposición de la fase β -Zr ocurre un endurecimiento por envejecimiento [13, 16].

El proceso de trefilado deja a los tubos con textura inhomogénea, quedando la mayoría de los polos basales orientados próximos a la dirección circunferencial y el número de polos cuyas normales están orientadas según la dirección radial es mayor que la que correspondería a una distribución al azar.

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas típicas para un tubo de presión CANDU [18].

Dirección Ensayo L: Longitudinal T: Transversal	Fluencia neutrónica (n/m ²)	Temperatura de Ensayo (°C)	Tensión de Fluencia 0,2% (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)
T	0	ambiente	740	862	23
T	0	250	526	598	21,7
T	2.28x10 ²⁵ *	ambiente	917,84	995,33	13
L	2.28x10 ²⁵ *	ambiente	774,09	925,53	16
L	2.28x10 ²⁵ *	250	632,38	725,51	16,5
T	2.28x10 ²⁵ *	250	717,15	744,84	18,6

* Medido en la entrada del tubo

3 HIDRÓGENO EN LA ALEACIÓN Zr-2,5Nb

Ingreso de H en los Tubos de Presión

Durante el proceso de fabricación de los tubos de presión se controla el contenido de hidrógeno en la aleación, para tubos de presión de la CNE mediciones en “*offcuts*” dieron valores promedios entre 9 y 15 ppm de H [19]. Sin embargo, durante la operación dentro del reactor se produce una reacción de corrosión, Ec. 3-1, entre el Zr y el refrigerante (agua pesada), liberando deuterio. Parte del deuterio liberado ingresa en la matriz de la aleación en forma atómica como soluto intersticial, incrementando con el tiempo en servicio el contenido de deuterio*.



Diagrama de Fases Zr-H / Hidruros

El diagrama de fases del sistema Zr-H, que se muestra en la Figura 3.1 [20], presenta dos fases alotrópicas de Zr (α -Zr y β -Zr) descriptas en el Capítulo 2, y tres fases hidruro (δ , ϵ y γ).

El hidruro δ es una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), con un rango de composición entre 56,7 – 66 %at. de H. Durante la precipitación de los hidruros δ se produce un cambio de volumen (expansión) en la matriz α -Zr de aproximadamente 17% [21]. La fase hidruro ϵ es una estructura tetragonal centrada en las caras (fct) que existe para concentraciones mayores a 63 %at. de H. La fase hidruro γ , es también una estructura fct y su composición atómica es de aproximadamente 50 % at. de H. En la Tabla 3.1 se muestran algunas características cristalográficas del circonio y sus hidruros.

*Como el deuterio es un isótopo del hidrógeno y se ha demostrado un comportamiento similar, se utilizará para los experimentos y los análisis teóricos un valor equivalente de hidrógeno.

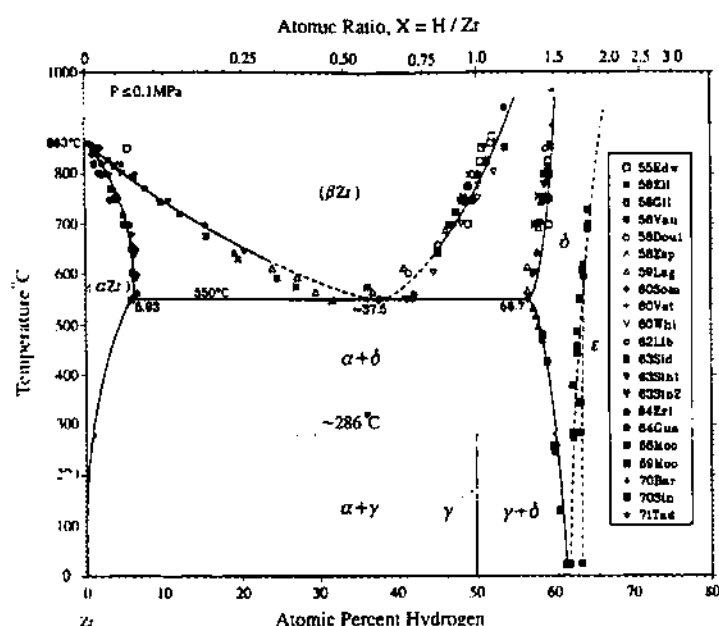


Figura 3.1 Diagrama de fases Zr-H [20]

Tabla 3.1. Características de las fases de la aleación Zr-Nb y sus hidruros [20].

Fase	Estruc tura	Composición % át. H	Símbolo de Pearson	Grupo Espacial	Parámetro de red (nm)	
					a	c
α -Zr	hcp	0	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0,32316	0,51475
β -Zr	bcc	0	<i>CI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	0,3588	-
β -Nb [22]	bcc	0	<i>CI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	0,3303	-
ω -Zr	hcp	0	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0,5039	0,3136
δ	fcc	63	<i>cF12</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	0,47783	-
ϵ	fct	65,5	<i>tP12</i>	<i>I4/mmm</i>	0,49689	0,4497
ω	hcp	49	<i>hP6</i>	<i>P6/mmm</i>	0,5034	0,3124
γ	fct	50	<i>tP8</i>	<i>P4₂/n</i>	0,4592	0,4970

En los tubos de presión CANDU, debido a la textura del tubo y al plano de hábito cercano a $\{10\bar{1}7\}$ de los hidruros, se esperarían mayoritariamente hidruros radiales. Sin embargo, debido a las tensiones residuales del tubo trefilado, y en ausencia de tensiones externas, se precipitan hidruros circunferenciales, en granos α , cuyo eje c es próximo a la dirección radial del tubo (grano en tensión).

Se ha observado [23] que la mayoría de los hidruros precipitados son del tipo δ y que se forman por el apilamiento de placas, cuya relación de orientación con la matriz α -Zr [24] es $(111)_{\delta} \parallel (0001)_{\alpha-Zr} : [110]_{\delta} \parallel [1120]_{\alpha-Zr}$.

Durante la operación normal del tubo de presión (~ 250 °C / 10 MPa), y debido al bajo pick up de H de la aleación Zr-2,5Nb, el hidrógeno está mayoritariamente disuelto en la matriz. Durante un proceso de enfriamiento (ej: parada por mantenimiento) se precipitan hidruros nuevamente. Aunque debido a las tensiones residuales luego de la fabricación de los tubos, los hidruros circunferenciales son los que tienen condiciones más favorables para precipitar [25], los tratamientos térmicos y tensiones circunferenciales (como la tensión “hoop”, debida a la presión interna de los tubos) pueden propiciar la precipitación de hidruros radiales, siempre y cuando se supere una tensión crítica [26]. Esta tensión crítica debe ser superior a la tensión de compresión que presentan los granos con eje c orientado próximo a la dirección circunferencial, ver Figura 3.2.

Los hidruros radiales son potencialmente peligrosos para el avance de una fisura en el plano radial-axial, ya que presentan un camino de baja resistencia mecánica ante el avance de una fisura.

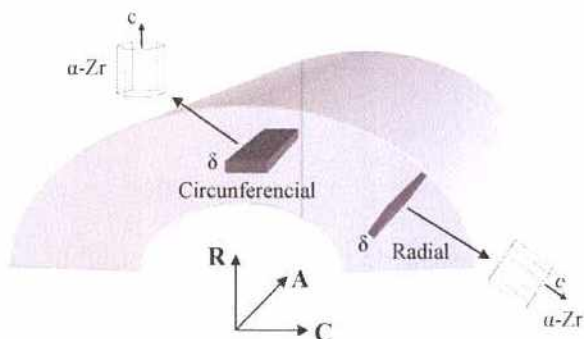


Figura 3.2. Orientación de hidruros δ en un tubo de presión de Zr-2,5Nb. Dirección del Tubo: R (Radial), A (Axial), C (Circunferencial).

Solubilidad de H en Aleaciones de Zr

Se ha demostrado experimentalmente que la solubilidad de hidrógeno en las aleaciones de circonio presenta diferente comportamiento (histéresis), dependiendo del ciclo térmico, ya sea por calentamiento o enfriamiento. Se denomina SSTD, a la Solubilidad Sólida Terminal de H obtenida por calentamiento o Disolución del hidrógeno; y SSTP a la Solubilidad Sólida Terminal de H obtenida por enfriamiento o Precipitación.

El cambio de volumen que ocurre con la precipitación de un hidruro genera deformaciones elasto-plásticas en la matriz de circonio. La componente plástica es la responsable de la histéresis que se verifica en las curvas de solubilidad, debido a que es un efecto que no se recupera [27].

Un estudio teórico [28] sobre la solubilidad sólida terminal, tiene en cuenta tres condiciones: nucleación y crecimiento (durante el enfriamiento o precipitación) y disolución (durante el calentamiento).

Nucleación (SSTP1)

Durante el enfriamiento, la solubilidad sólida terminal para un sólido libre de tensiones externas es:

$$c_H^n = c_H^s \cdot e^{\frac{\Delta w_{el}^{in}}{RT}}$$

en donde c_H^s es la solubilidad de referencia (hipotéticamente reversible), también denominada como solubilidad química. Debido a las tensiones originadas durante la precipitación, esta expresión de la solubilidad no es posible obtenerla efectivamente. El término Δw_{el}^{in} es la energía de acomodación puramente elástica del hidruro precipitado que comienza a nuclearse; se supone que el hidruro y la matriz deformaran solo elásticamente cuando el hidruro tiene la dimensión de un núcleo.

Crecimiento (SSTP2)

Para la etapa de crecimiento de los hidruros, a partir de la nucleación, la solubilidad toma la siguiente forma:

$$c_H^g = c_H^s \cdot e^{\frac{Q_c}{RT}}$$

en donde Q_c es la energía total de acomodación para la formación del hidruro sin tensiones externas aplicadas, contiene términos elásticos y plásticos.

Disolución (SSTD)

La expresión para la disolución de los hidruros está dada por:

$$c_H^d = c_H^s \cdot e^{\frac{Q_h}{RT}}$$

en donde Q_h es la energía de acomodación para la disolución de los hidruros.

Cuando se consideran cargas externas aplicadas a un material, las solubilidades anteriores se modifican como muestran las ecuaciones siguientes.

Para la nucleación:

Ec. 3-2
$$c_H^n(\sigma) = c_H^n \cdot e^{\frac{w_{int}}{RT}} \cdot e^{\frac{p \cdot V_H}{RT}}$$

en donde:

$w_{int} = -V_{int} \cdot \sigma_y \cdot e_y$ es la energía de interacción del hidruro por mol de hidrógeno, con la tensión externa uniforme actuando en la posición del hidruro.

$p \cdot V_H$ es la energía de interacción del hidrógeno en solución (de volumen V_H) con la tensión hidrostática p .

V_{int} es el volumen de hidruro por mol de H

V_H es el volumen molar parcial de hidrógeno en solución.

e_y es la deformación del hidruro libre de tensiones.

σ_y es la tensión externa aplicada.

$p = \sigma_{33}$ es la tensión hidrostática.

En las aleaciones de Zr, estos términos de interacción (w_{int} y $p \cdot V_H$), en el caso de una tensión externa uniforme tienen valores similares [27], por lo que su efecto sobre la solubilidad sería despreciable. En cambio, cuando existe un gradiente de tensiones, el término $p \cdot V_H$ (Ver Anexo A) se anula, y las tensiones externas sí modifican la solubilidad de H en las aleaciones de Zr.

Para el crecimiento:

$$\text{Ec. 3-3} \quad c_H^g(\sigma) = c_H^g \cdot e^{\frac{w_m}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{P \cdot V_H}{R \cdot T}}$$

Para la disolución:

$$\text{Ec. 3-4} \quad c_H^d(\sigma) = c_H^d \cdot e^{\frac{w_m}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{P \cdot V_H}{R \cdot T}}$$

Las medidas de solubilidad experimentales se pueden expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 3-5} \quad c_H^i = A_i \cdot e^{\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}}$$

en donde el subíndice $i = n, g, d$ por nucleación (Nucleation, SSTP1), crecimiento (Growth, SSTP2) y disolución (Dissolution, SSTD) de la fase hidruro. Los valores típicos de ΔG_i para hidrógeno en aleaciones de circonio están entre 25000 a 40000 J/(mol H).

Las energías libres de formación o disolución de los hidruros contienen implícitamente contribuciones debido a la energía química de la formación del hidruro y de energía de acomodación; aunque la energía química es la dominante, siendo aproximadamente un orden de magnitud superior sobre la energía de acomodación.

El término pre-exponencial A_i , contiene las contribuciones debidas a las entropías de vibración, y se espera que sea similar para cada una de las ecuaciones de solubilidad. Sin embargo, como las constantes son ajustadas a los datos experimentales, resultan diferentes valores de A_i , perdiéndose esta información física.

Los cálculos de las energías de acomodación, que representa aproximadamente un 10% del ΔG_i total, muestran que esta energía contiene una pequeña porción que corresponde a la temperatura, a través de la dependencia de las constantes elásticas y la tensión de fluencia.

En la Figura 3.5 se muestran curvas de solubilidad medidas experimentalmente [29] para cada una de las condiciones anteriores (SSTP1, SSTP2 y SSTD). Para la curva SSTP2, la temperatura máxima alcanzada previamente a la precipitación no alcanzó a recuperar la

deformación plástica de la matriz de la precipitación anterior, lo que favorece la reprecipitación en el mismo lugar para los nuevos hidruros por necesitar menor energía. En el caso de la curva de SSTP1, la temperatura máxima alcanzada previamente fue suficiente para eliminar la deformación plástica generada por los hidruros previos, por lo que para que los nuevos hidruros se precipiten (generando núcleos) se debe entregar mayor energía (sobre-enfriar) que en el caso de SSTP2. Para la disolución de los hidruros, curva SSTD, sólo debe entregarse la energía relacionada con las componentes elásticas del hidruro, mientras que la energía plástica queda almacenada en la matriz como deformación. Estas componentes de deformación plástica que en el caso del enfriamiento (precipitación) debe entregarse y en el calentamiento (disolución) no influye, constituyen los fundamentos de la histéresis observada en las curvas experimentales de solubilidad.

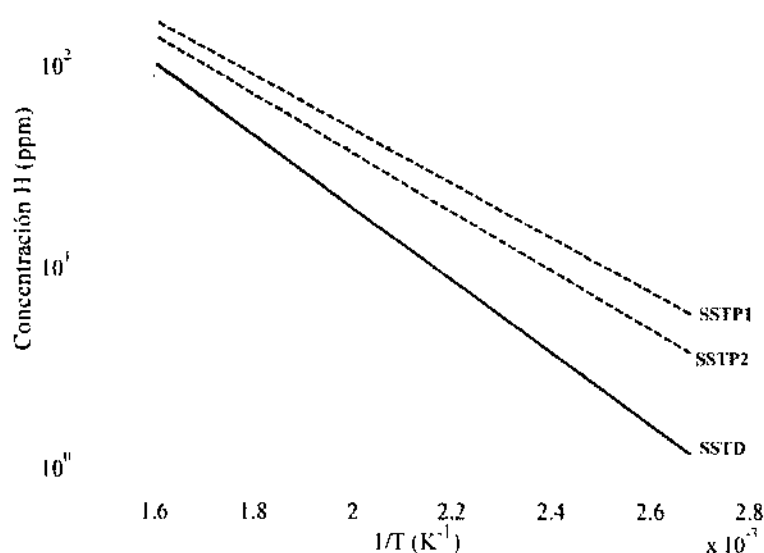


Figura 3.3. Curvas de Solubilidad Sólida Terminal de Hidrógeno en Circonio durante Calentamiento (SSTD) y en enfriamiento con diferentes temperaturas máximas previas (SSTP1, SSTP2) [29].

Los valores de solubilidad de H en aleaciones Zr varían con el contenido de aleante y con el estado de las fases. En la Figura 3.4 y en la Figura 3.5 se muestran estos efectos en mediciones experimentales [30, 31], sobre probetas que fueron recocidas en vacío a 1123 K durante una hora y enfriadas hasta la temperatura ambiente en 30 minutos (α -Zr+ β -Zr). Después del recocido se introdujo hidrógeno en forma gaseosa a 673 K, y luego las probetas fueron recocidas nuevamente a 1123 K para homogeneizar el hidrógeno y regenerar la fase β -Zr (~ 20% Nb en peso).

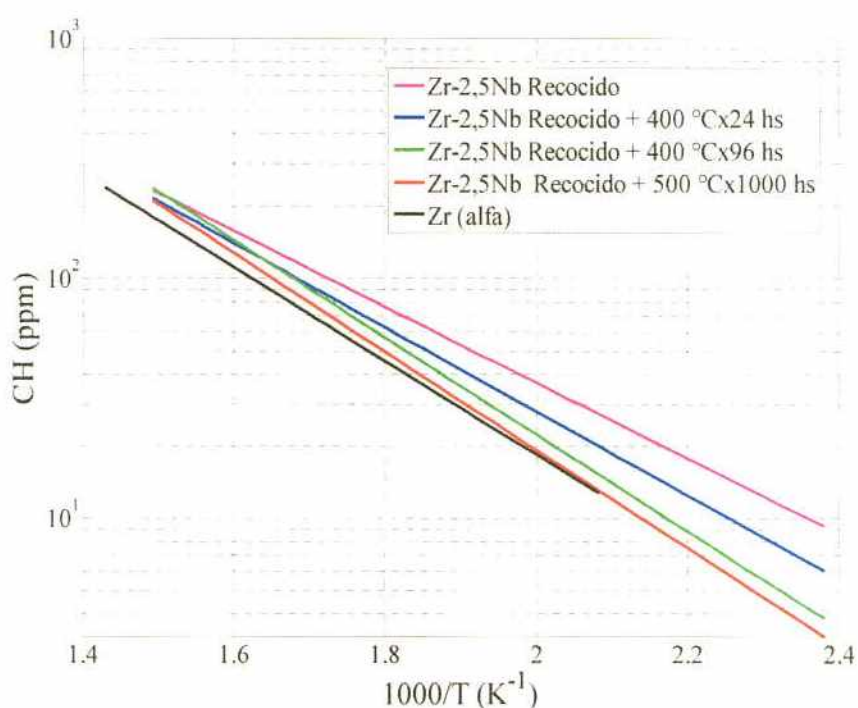


Figura 3.4. Solubilidad de Hidrógeno (disolución) en aleaciones de Zr-2,5Nb con distintos tratamientos térmicos. La microestructura está compuesta por α y β con distintos % de Nb hasta obtener β -Nb [30] (1000 hs a 500°C).

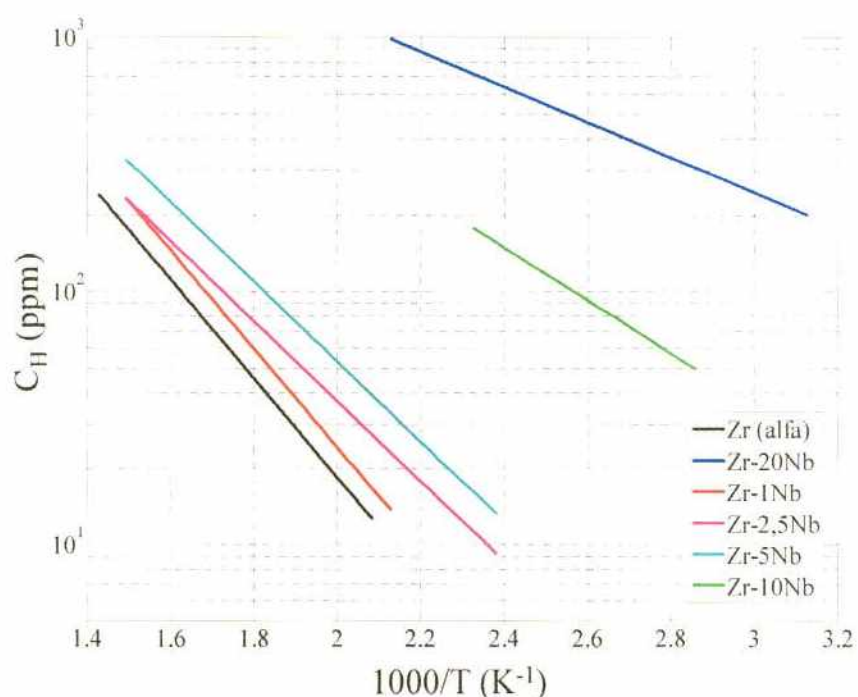


Figura 3.5. Solubilidad de Hidrógeno (disolución) en aleaciones de Zr de diferente composición. La microestructura compuesta por α y β -Zr(20%) [31].

Las probetas de Zr-2,5Nb debido a los recocidos perdieron la morfología original del tubo de presión quedando granos de α -Zr aproximadamente equiaxiales con la fase β -Zr localizada en puntos triples o a lo largo de los ejes de los granos α -Zr. A estas probetas de Zr-2,5Nb se les aplicaron posteriormente tratamientos térmicos para modificar la fase β -Zr, a 673 K durante 24 y 96 horas y a 773 K durante 1000 horas donde se verificó una transformación completa de la fase β quedando α -Zr + β -Nb.

El límite de solubilidad de hidrógeno en aleaciones de Zr-Nb es mayor que en Zr puro, y aumenta con el contenido de Nb. La solubilidad en la fase β -Zr (20% Nb) es de 7 a 9 veces mayor que en la fase α -Zr. Para aleaciones envejecidas, con la fase β -Zr descompuesta, con mayor porcentaje de Nb en la fase β (Ver Capítulo 2), la solubilidad de hidrógeno es similar a la del Zr puro. La Tabla 3.2 muestra una lista con valores de solubilidad de H medidas por diferentes autores, con distintas técnicas y condiciones metalúrgicas de partida, que se grafican en la Figura 3.6.

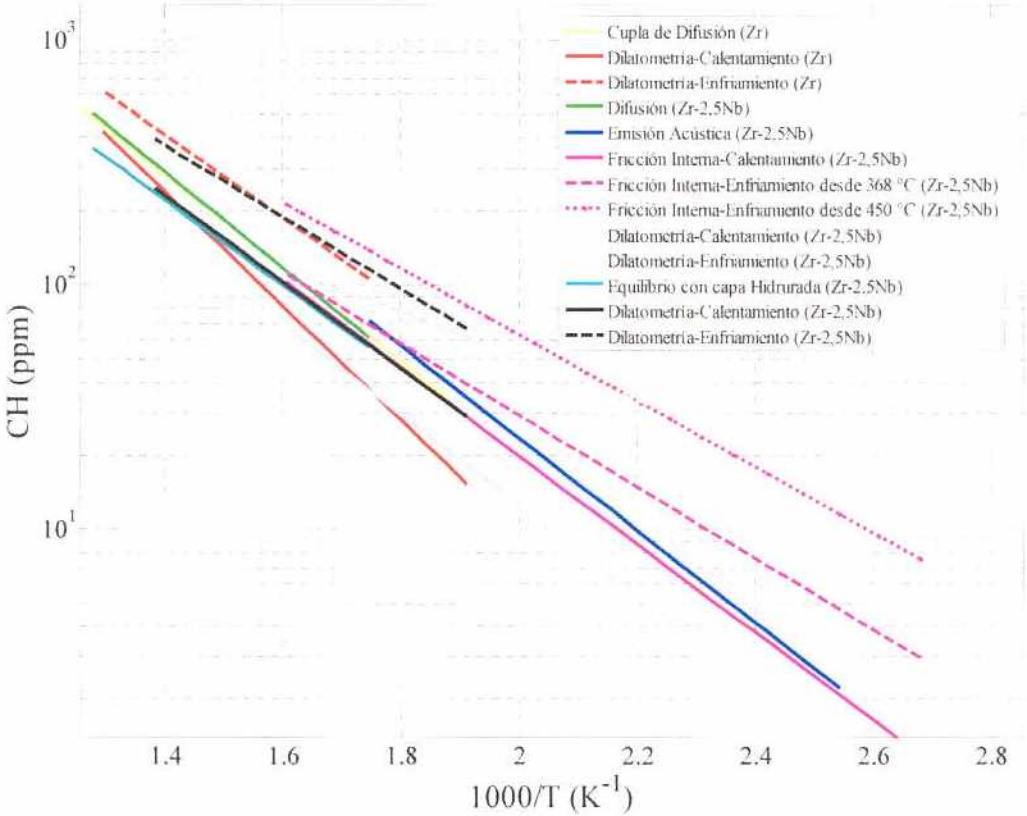


Figura 3.6. Curvas de Solubilidad de H en aleaciones de Zr, medidas experimentalmente por diferentes autores con diferentes técnicas (Ver Tabla 3.2).

Tabla 3.2 Valores de Solubilidad de Hidrógeno en Circonio y sus aleaciones obtenidas por diferentes autores.

Material	Método	Rango de Temperaturas (°C)	Constantes de la ecuación de Solubilidad $C_H = Ae^{(-Q/RT)}$	
			A (ppm)	Q (kJ/mol)
Zr [32]	Cupla de difusión	260-525	1,31x10 ⁵	36,46
Zr [33]	Dilatometría (Calentamiento)	250-500	4,40x10 ⁵	44,62
	Dilatometría (Enfriamiento)	300-500	9,68x10 ⁴	32,45
Zr-2,5Nb [34]	Difusión Térmica	300-515	1,55x10 ⁵	37,33
Zr-2,5Nb [35]	Dilatometría (Calentamiento)	250-450	6,86x10 ⁴	33,78
	Dilatometría (Enfriamiento)	250-450	4,06x10 ⁴	27,89
Zr-2,5Nb [36]	Emisión Acústica	120-300	1,4x10 ⁵	36,10
Zr-2,5Nb [37]	Equilibrio con capa hidrurada		6,05x10 ⁴	33,30
Zr-2,5Nb [29]	Fricción Interna (SSTD)		8,08x10 ⁴	34,52
	Fricción Interna (SSTP2 desde 220-368 °C)	100-350	2,47x10 ⁴	27,99
	Fricción Interna (SSTP1 desde 420-450 °C)		3,15x10 ⁴	25,84
	Dilatometría (Calentamiento)	~150-350	6,35x10 ⁴	35,44
Zr-2,5Nb [38]	Dilatometría (Enfriamiento)		3,23x10 ³	17,21

De la misma manera que el contenido de Nb modifica la solubilidad de H en Zr, otros elementos de aleación tienen también efectos sobre la solubilidad [39]. En el caso de los

tubos de presión de Zr-2,5Nb, un elemento importante de la aleación es el oxígeno, que se agrega durante la fabricación en aproximadamente 1000 ppm en peso (Ver Tabla 2.1). Se ha estudiado el efecto que tiene el oxígeno sobre solubilidad del hidrógeno en Zr [40, 41] aunque a temperaturas superiores a las utilizadas habitualmente para los tubos de presión.

Difusión de H en Aleaciones de Zr-2,5Nb

En Zr, los átomos de H difunden como intersticiales, tendiendo a segregarse hacia la superficie y las interfaces (bordes de grano, fisuras y otros defectos), con una alta anisotropía [40].

En el caso de la aleación Zr-2,5Nb, el coeficiente de difusión de H en la fase β -Zr es mucho mayor (de 1 a 2 ordenes de magnitud) que en la fase α -Zr [42]. Este hecho se corresponde con que la movilidad de H en una estructura bcc (β -Zr) es mayor que en una hcp (α -Zr).

La fase β -Zr de los tubos de presión es originalmente una lámina continua actuando como un camino rápido para la difusión de H. Cuando esta fase, que es metaestable (Ver Capítulo 2), evoluciona hacia la fase estable β -Nb, se interrumpe la continuidad de las láminas y por consiguiente los caminos rápidos de difusión de H, disminuyendo el coeficiente de difusión de H total de la aleación [42]. En la Tabla 3.3 se listan los valores de los coeficientes de difusión para el Zr, Zr-2,5Nb, hidruros de Zr y óxidos de Zr medidos por distintos autores; y en la Figura 3.7 se grafican las curvas de difusión del Zr y el Zr-2,5Nb en función de la temperatura.

Tabla 3.3. Difusión de H en Zr y aleaciones, óxidos e hidruros obtenidos por distintos autores.

Material	Condición	Rango de Temperaturas (°C)	Constantes del coeficiente de difusión	
			$D_H = D_0 e^{(-Q_H/RT)}$	
			D_0 (cm ² /s)	Q_D (kJ/mol)
α -Zr [43]		275-700	7.73×10^{-3}	45,33
Zr-2,5Nb [44]	TP Axial	260-560	$1,2 \times 10^{-3}$	33,76
Zr-2,5Nb [42]	TP Axial extrudido	267-313	1.8×10^{-4}	16,40
	TP Axial.		$2,4 \times 10^{-3}$	34,72

Autoclave.			
TP Transversal.			
		$3,8 \times 10^{-3}$	38,58
Autoclave.			
TP Axial. Autoclave			
+ 400°C 24 h.		$3,5 \times 10^{-3}$	39,54
TP Axial. Autoclave			
+ 565°C 24 h.		$5,2 \times 10^{-3}$	42,44
Hidruros ε y δ [45]	60-250	$1,09 \times 10^{-3}$ (H) $0,73 \times 10^{-3}$ (D)	47,71
Óxido 1 μ m en Zr- 2,5Nb [46]	hasta 700	$3,05 \times 10^{-13}$	53,7

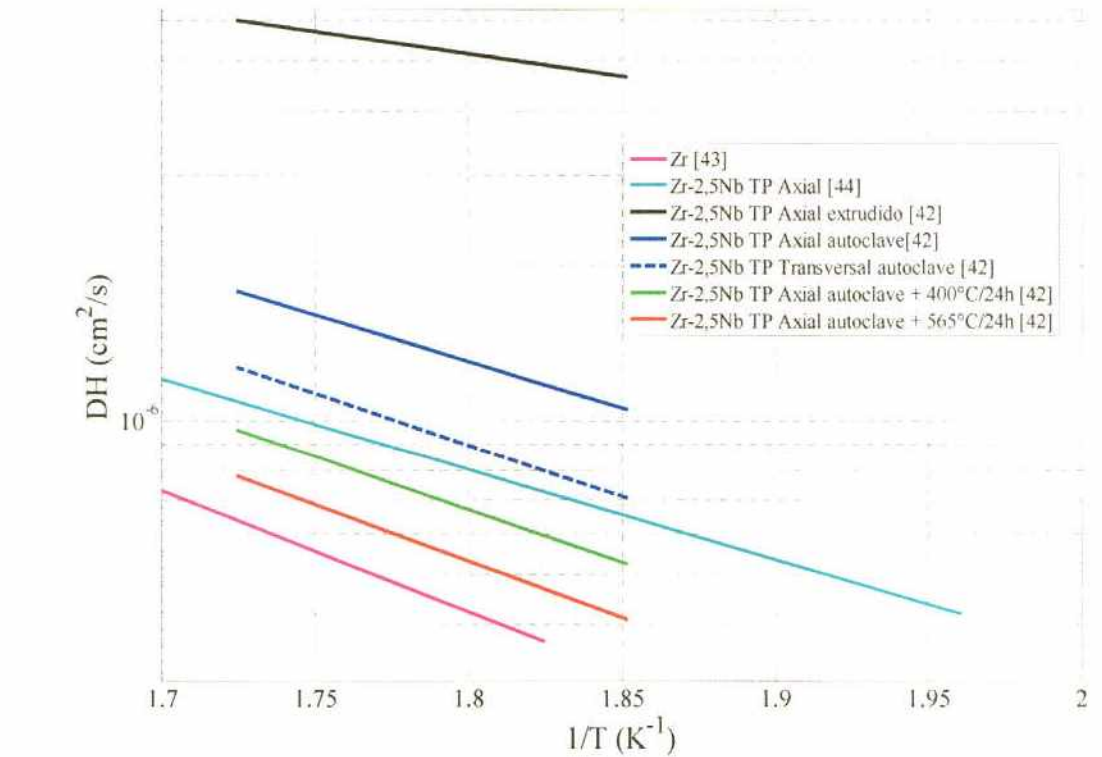


Figura 3.7. Curvas de Difusión de H en aleaciones de Zr, medidas experimentalmente por diferentes autores con diferentes condiciones metalúrgicas (Ver)

La difusión de H en las aleaciones de Zr es originada por distintas fuerzas impulsoras como el gradiente de concentración de H, de temperatura y de tensiones mecánicas, que se expresan matemáticamente en la ecuación de transporte Ec. 3-6 [47].

Ec. 3-6

$$J_H = -\frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left\{ \nabla C_H - \frac{C_H}{RT} \nabla W + \frac{Q_H^* C_H}{RT^2} \nabla T \right\}$$

en donde J_H es el flujo de hidrógeno, D_H el coeficiente de difusión de hidrógeno en α -Zr, C_H la fracción atómica de hidrógeno en α -Zr, Ω_{Zr} el volumen atómico de Zr, W es la energía de interacción de H con las tensiones externas, Q^* es el calor de transporte de H en Zr, R la constante universal de los gases y T es la temperatura.

Como se describirá más detalladamente en el Capítulo 4, la difusión del hidrógeno en la matriz de Zr, es un elemento fundamental para la ocurrencia de la rotura diferida inducida por hidruros (RDII). Usualmente los gradientes que actúan como fuerzas impulsoras para la RDII son los de tensiones y los de temperatura.

4 ROTURA DIFERIDA INDUCIDA POR HIDRUROS (RDIH)

Aspectos Generales

La Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) es un mecanismo de fractura, dilatado en el tiempo, que opera en materiales formadores de hidruros, como es el caso del circonio y sus aleaciones. Consiste en la precipitación de hidruros inducidos por un gradiente de tensiones, la posterior rotura de dichos hidruros y la repetición de este proceso en pasos generando el avance de una fisura en el material. Para que el fenómeno de RDIH opere, deben satisfacerse ciertas condiciones de temperatura, carga, contenido de hidrógeno y microestructura. En detalle, el mecanismo de RDIH progresa según las siguientes etapas (Ver Figura 4.1):

1. Se establece un flujo de hidrógeno inducido por un gradiente de tensiones. El hidrógeno que difunde puede estar en solución en el volumen del material, o bien, puede resultar de la disolución de hidruros ya precipitados por ser favorable termodinámicamente.
2. Cuando el hidrógeno, que difundió hasta la vecindad del máximo del gradiente de tensiones, alcanza la Solubilidad Sólida Terminal (SST) se precipita formando hidruros en forma de placas con su normal paralela a la tensión. La precipitación se modifica por la presencia de las tensiones externas. En el caso de los tubos de presión, se precipitan hidruros radiales, cuya normal es paralela a la componente circunferencial de la tensión (*hoop*) (Ver Capítulo 3).
3. Los hidruros precipitados crecen hasta alcanzar una dimensión crítica y fracturarse, haciendo avanzar así la fisura por el material.
4. Se vuelve a las condiciones de la etapa 1 y se repite el proceso. La fisura avanza en pasos discretos.

Para caracterizar la severidad del proceso de RDIH se utiliza la velocidad de propagación de la fisura V_p , ya que este valor es necesario para determinar el tiempo antes de la rotura del tubo utilizado el criterio LBB (*Leak Before Break*) [48, 49].

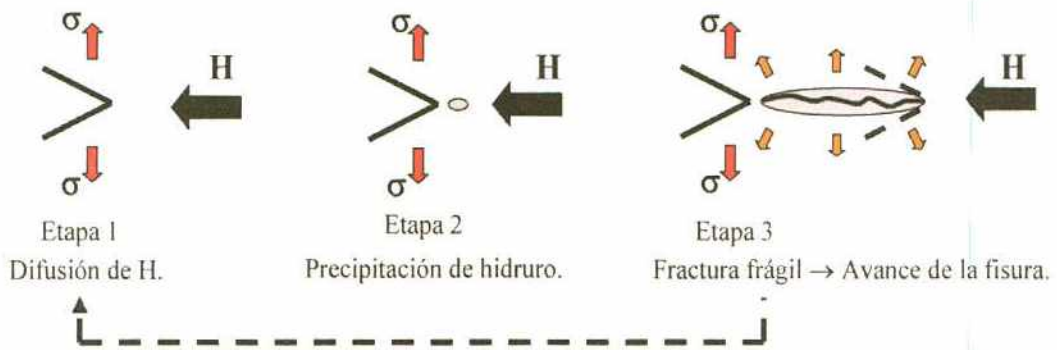


Figura 4.1. Esquema del mecanismo de Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH).

Este criterio, que es utilizado solamente en la etapa de diseño, establece las condiciones para determinar el tiempo antes que una fisura de un tubo alcance las condiciones críticas de fractura a partir del momento en que se detectara una pérdida del refrigerante por una fisura pasante. El tiempo se calcula con la Ec. 4-1, en donde L_{FC} es la longitud de fractura crítica del material, L_p es la longitud de pérdida y V_p es la velocidad de propagación de la fisura por RDIH, medidos en la dirección axial del tubo. En la Figura 4.2 se muestra un esquema de los parámetros utilizados en el criterio LBB.

Ec. 4-1

$$t_{LBB} = \frac{L_{FC} - L_p}{2V_p}$$

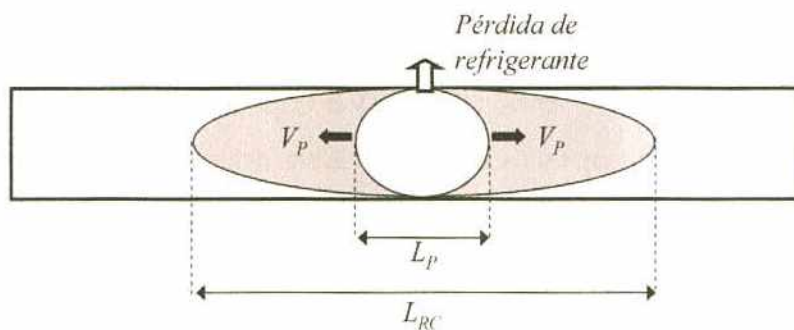


Figura 4.2. Aplicación del Criterio LBB (*Leak Before Break*)

A partir de los parámetros de la Ec. 4-1, que dependen de las condiciones del material y de la operación del reactor (temperatura, presión y flujo neutrónico), se calcula el tiempo en el cual se podría realizar una parada segura del reactor. Cabe aclarar que en la operación cotidiana de los reactores, en caso de detectarse una pérdida del refrigerante, midiendo la humedad del gas anular, se apaga inmediatamente el reactor y se reemplaza el tubo que sufrió la pinchadura.

Dado que los parámetros de la Ec. 4-1 varían durante el servicio dentro del reactor, sus cambios son medidos en tubos extraídos para vigilancia o durante el reentubamiento50.

La velocidad de RDIH depende en forma compleja de la temperatura, el factor intensidad de tensiones, el contenido de hidrógeno y de la microestructura del material.

Efecto de la Temperatura

Respecto de la temperatura, la velocidad de propagación de RDIH tiene un comportamiento de tipo Arrhenius, siempre que haya hidruros precipitados en el material, hasta una temperatura máxima (T_{max}) [51], que depende de la concentración de hidrógeno en el volumen del material, donde decae abruptamente hasta llegar a cero, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.3. Dependiendo de la dirección de aproximación (por calentamiento o por enfriamiento) a la temperatura donde se produce la RDIH se alcanzan distintos valores de T_{max} , como se muestra en la Figura 4.4 [52].

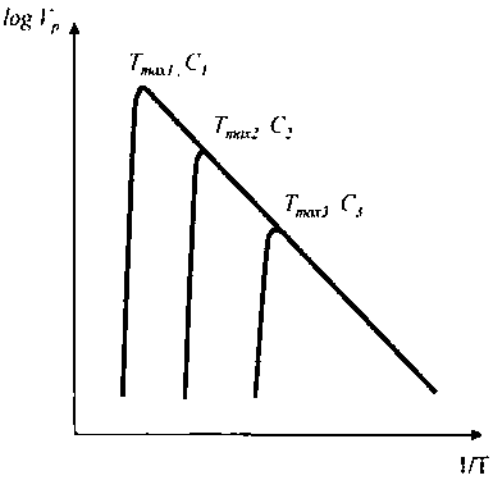


Figura 4.3 Curvas de velocidad de propagación por RDIH en función del contenido de hidrógeno.

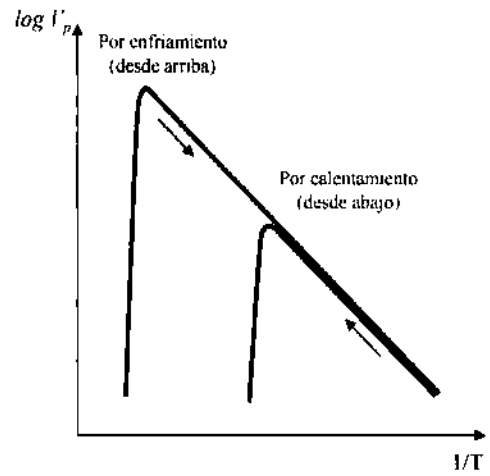


Figura 4.4 Curvas de velocidad de RDIH en función de la temperatura y la dirección de aproximación (calentamiento o enfriamiento).

Para temperaturas por encima de (T_{max}) la velocidad decrece hasta una temperatura (T_c) [45], a la cual el riesgo de RDIH puede considerarse nulo. Tanto (T_{max}) como (T_c) son mas altas que la temperatura de precipitación (sin presencia de tensiones) [53] de donde se deriva que no es necesaria la presencia de hidruros precipitados en el material para que exista RDIH.

Puede hablarse alternativamente de una T_c (temperatura crítica) por encima de la cual no se produce RDIH para una concentración dada o puede hablarse de una C_c (concentración crítica) por encima de la cual se produce el fenómeno para una temperatura dada.

Los ciclos térmicos también afectan la RDIH; debido a que en cada ciclo el hidrógeno es impulsado hacia la zona de altas tensiones, donde aumenta localmente la concentración [54]. Este efecto se debe a procesos incompletos de precipitación-disolución de los hidruros; y deja de existir cuando previamente la temperatura haya sido superior a la temperatura de disolución de los hidruros.

Efecto de la Tensión Aplicada

Una carga externa (P_Q), que actúa sobre la punta de una fisura, genera un campo de tensiones que se describe en cuatro regiones: zona de proceso, anillo plástico, zona plástica y zona lineal elástica [55], como se muestra en la Figura 4.5 en una de las direcciones principales de las componentes de tensión (σ_{II}).

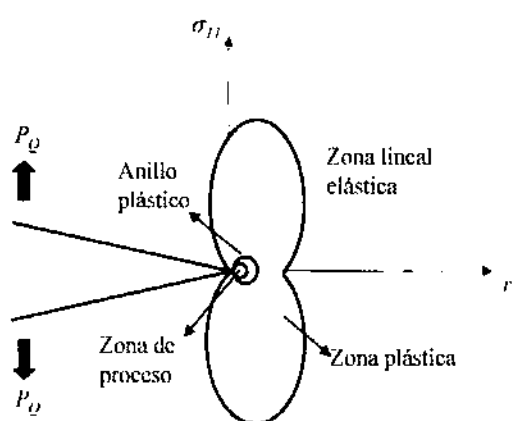


Figura 4.5. Campo de tensiones en la proximidad de la punta de una fisura.

Aunque no se conocen aún explicaciones completas sobre la variación de la tensión en la región plástica, se pueden estimar los valores de las tensiones a través de una serie de aproximaciones. Un enfoque posible de las distribuciones de las tensiones para RDIH [56], utiliza una variación lineal de la tensión dentro de la región plástica y la solución tradicional para el campo de tensiones elásticas en condiciones de deformación plana (componentes del tensor de deformación $\epsilon_{33} = \epsilon_{13} = \epsilon_{31} = \epsilon_{23} = \epsilon_{32} = 0$ [57]). La Figura 4.6 muestra la variación de la tensión (σ_{II}), normal al plano de propagación de la RDIH (axial-radial), con la distancia desde la punta de una fisura que tiene una carga externa aplicada (P_Q).

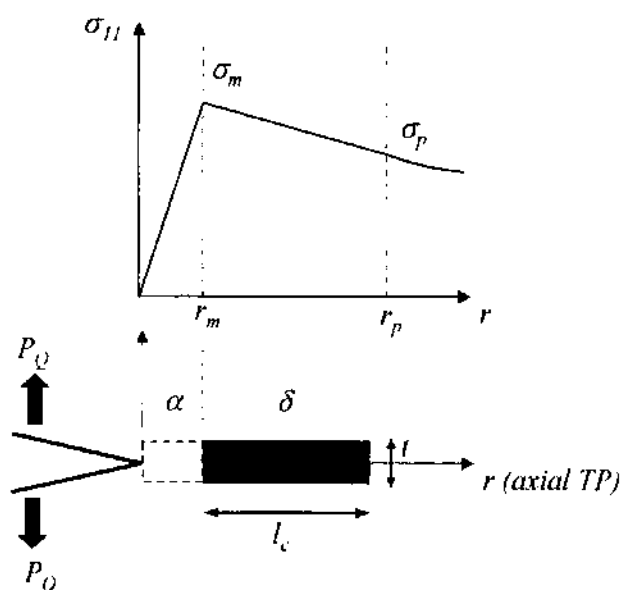


Figura 4.6. Distribución de las tensiones y localización del hidruro respecto de la punta de la fisura [56]. σ_m : tensión máxima en la posición r_m . σ_p : tensión en la posición del radio plástico r_p .

Efecto del Factor de Intensificación de Tensiones K_I

Los defectos que pudieran estar presentes en los tubos (rayaduras, pequeñas fisuras) producto del montaje o manipuleo, podrían ser lugares donde se concentraran las cargas externas que solicitaran a los tubos. El parámetro que se utiliza en fractomecánica para evaluar la magnitud del concentrador de tensiones de un defecto se lo denomina K_I o factor de intensificación de tensiones [58].

La relación entre la velocidad de propagación V_p y el factor de intensificación de tensiones actuante en la punta de la fisura, K_I , presenta tres zonas diferentes como se muestra en la Figura 4.7. En la zona I existe un valor umbral, denominado K_{IH} , a partir del cual ocurre la rotura diferida inducida por hidruros. En esta zona, los hidruros crecen dentro de un campo de tensión elástica, donde la velocidad es muy sensible al cambio de K_I . En la zona II, el campo de tensiones que domina es de tipo plástico y la velocidad se hace prácticamente independiente del valor de K_I . Este comportamiento se extiende hasta que se alcanza el valor crítico del factor de intensificación de tensiones K_{IC} y la velocidad de RDIIH crece rápidamente.

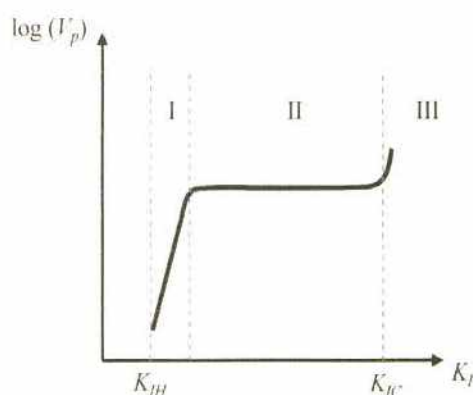


Figura 4.7. Relación entre el factor de intensificación de tensiones y la velocidad de avance de fisuras por RDIH para una temperatura determinada.

Longitud Crítica de Hidruros

En el punto donde se alcance la máxima tensión (posición r_m de la Figura 4.6 se acumulará el hidrógeno y precipitará el hidruro. Luego, el hidrógeno que difunda hacia la punta de la fisura permitirá el crecimiento del hidruro en largo y espesor a partir del punto r_m . De esta manera queda formada una estructura compuesta, con una parte dúctil (α -Zr) y una parte frágil (hidruro δ). Cuando el hidruro alcance una longitud crítica l_c , la tensión aplicada habrá alcanzado un valor suficiente para fracturar al hidruro presente en el compuesto α - δ de longitud total $r_m + l_c$. Inmediatamente después de la fractura, la fisura es detenida en una zona dúctil α -Zr, a partir de donde se repite todo el proceso anterior. Sobre el plano de fractura se observan líneas perpendiculares a la dirección de avance de la fisura, denominadas estrías, que corresponden a las zonas dúctiles donde se detiene la propagación [59, 60]. En la Figura 4.8 se muestran las estrías en una superficie de fractura obtenidas experimentalmente.

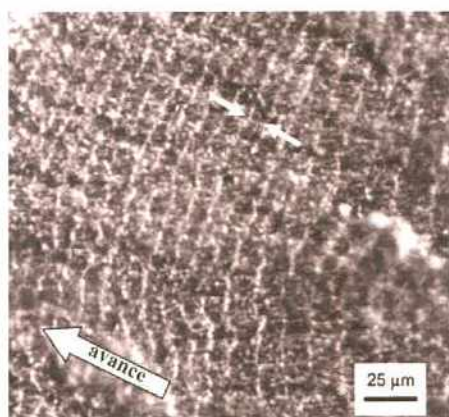


Figura 4.8. Estrías sobre una superficie de fractura, perpendiculares a la dirección de avance de la fisuración.

Con las consideraciones anteriores se pueden obtener expresiones teóricas [56] para la longitud crítica l_c alcanzada por los hidruros (Ec. 4-2) y para la posición r_m de la máxima tensión alcanzada en la proximidad de la fisura (Ec. 4-3).

Ec. 4-2

$$l_c = r_m \left(\frac{K_{Ic}^{\alpha} - K_I}{K_{Ic}^{\delta} - K_{Ic}^{\alpha}} \right)$$

Ec. 4-3

$$r_m = \frac{(1-2\nu)^2}{6\pi} \left(\frac{K_{Ic}^{\delta}}{\sigma_y} \right)^2$$

en donde K_I es el factor de intensidad de tensiones actuando en la punta de la fisura, K_{Ic}^{α} y K_{Ic}^{δ} corresponden respectivamente al factor crítico de intensidad de tensiones de la fase α -Zr e hidruro δ , σ_y la tensión de fluencia del material y ν el coeficiente de Poisson. De la Ec. 4-2 se observa que un $K_I = K_{Ic}^{\delta}$ implica una longitud infinita, es decir que en esas condiciones de carga el hidruro no se rompe; por el contrario, cuando $K_I = K_{Ic}^{\alpha}$, la longitud es cero, que indica la fractura del material aún sin hidruros. Además se desprende de la Ec. 4-2 que el valor umbral para que se rompa el hidruro K_{IH} , debe ser superior al valor K_{Ic}^{δ} ya que existe un ligamento dúctil de la fase α -Zr.

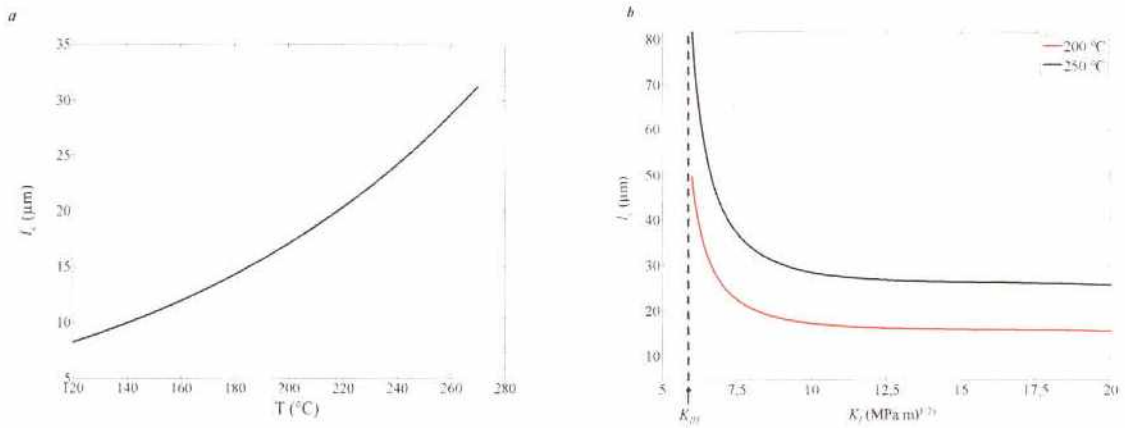


Figura 4.9. Variación de la longitud crítica de los hidruros. **a.** con la temperatura. **b.** con el factor de intensidad de tensiones.

La longitud de los hidruros fracturados depende de la temperatura y del factor intensidad de tensiones a los que hayan sido formados, se ha encontrado experimentalmente que la longitud se incrementa con la temperatura y disminuye con el aumento del factor de intensidad de tensiones [61]. Estas relaciones se observan gráficamente en la Figura 4.9, calculadas a partir de la Ec. 4-2. La variación de la longitud con la temperatura está implícita en la variación que sufre el factor intensidad de tensiones de los materiales con la temperatura.

Tiempo de Incubación

El tiempo que demora el crecimiento y la fractura del primer hidruro, precipitado en la punta de la fisura, suele ser mayor al tiempo que requieren los hidruros sucesivos para alcanzar la longitud crítica y fracturarse. A este tiempo que toma en formarse y fracturarse el primer hidruro se lo denomina tiempo de incubación, que puede ser del orden de minutos o de días [62]. Los factores que determinan el tiempo de incubación son los mismos que gobiernan el proceso de RDIH, el estado de tensiones en la punta de la fisura y la temperatura. Se verifica experimentalmente [63] que con radios de fisuras más agudos (mayor tensión) los tiempos de incubación disminuyen, lo mismo que ocurre a mayores temperaturas (coeficiente de difusión más alto). Una vez fracturado el primer hidruro, considerando la temperatura constante, la punta de la fisura pasará a tener el radio del hidruro facturado y ese radio será similar en las fracturas sucesivas, dando tiempos entre fracturas semejantes entre sí.

Efecto de la Microestructura

El coeficiente de difusión de hidrógeno, en los tubos de presión estándar, es mayor en la dirección axial que en las otras dos direcciones (circunferencial y radial) [42]. Esto coincide con que en la dirección axial, la fase β -Zr (camino rápido para la difusión de H), se presenta en forma de láminas continuas debido al proceso de fabricación, mientras que en la dirección radial y circunferencial esto no sucede, resultando por ejemplo, que la velocidad de RDIH sea entre 1.5 y 2 veces superior en la dirección axial respecto de la radial tanto en material sin irradiar [64] como en material irradiado [65].

Tal como se discutió en los capítulos 2 y 3, la fase β -Zr se transforma cuando es tratada térmicamente y pierde continuidad, interrumpiéndose el camino rápido de difusión. Este argumento fue utilizado por algunos autores para explicar la disminución en la velocidad de RDIH cuando el material recibe tratamientos térmicos prolongados a 400 °C [64, 66] o en tubos de presión de fabricación Rusa RBMK [14] que son recocidos a 515 – 540 °C durante la fabricación [53]. La variación de la V_p con distintas microestructuras (templado y enfriado en horno) también fue atribuida al efecto sobre la difusión de hidrógeno y al transporte de hidrógeno a través de dislocaciones [67]. En otros trabajos [68, 14], en cambio, se encontró una correlación entre la tensión de fluencia del material y la velocidad de propagación.

Por otro lado, es sabido que simultáneamente con la transformación microestructural del material, los tratamientos térmicos y la irradiación alteran la tensión de fluencia. Una correlación entre la resistencia del material y la velocidad de propagación fue demostrada en otros trabajos [14, 68].

A pesar de todos estos esfuerzos, aún no está esclarecido cuál de los dos efectos, cambios en la difusión o en la tensión de fluencia, tiene más influencia en la modificación de la velocidad de propagación por RDIH.

Cuando el material ha sido irradiado, sufre una compleja evolución microestructural [69] y al mismo tiempo incrementa la tensión de fluencia y la velocidad de propagación por RDIH [65, 70]. En este último trabajo se analizó la evolución de la tensión de fluencia, la V_p y el porcentaje de Nb en la fase β ; se encontró que la tensión de fluencia llega a una saturación para una dosis neutrónica más baja que el cambio de porcentaje de la fase β y la V_p , por lo cual se deduce que el mayor efecto sobre la rotura diferida se debe atribuir a la difusión.

Modelo Teórico de RDIH

En las últimas tres décadas se han dedicado grandes esfuerzos al modelado del fenómeno de RDIH [27, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77]. Entre las soluciones que el problema ha recibido, la más difundida hasta el momento es un cálculo analítico estacionario para la difusión de hidrógeno sometido a un campo de tensiones externas [27, 71, 76].

El modelo calcula la velocidad de crecimiento de un hidruro – de geometría idealizada – en la punta de una fisura. Suponiendo que este crecimiento, que controla la propagación de la fisura, será equivalente a la velocidad de RDIH. Aunque el modelo no contempla el carácter discreto de la fractura, es razonable suponer que la velocidad promedio está relacionada con el crecimiento del hidruro.

Por simplicidad, el modelo adopta simetría cilíndrica como se muestra en la Figura 4.10. La punta de la fisura está centrada en el sumidero de hidrógeno de radio L , y al actuar como un punto concentrador, las tensiones son mucho más altas que en regiones alejadas L .

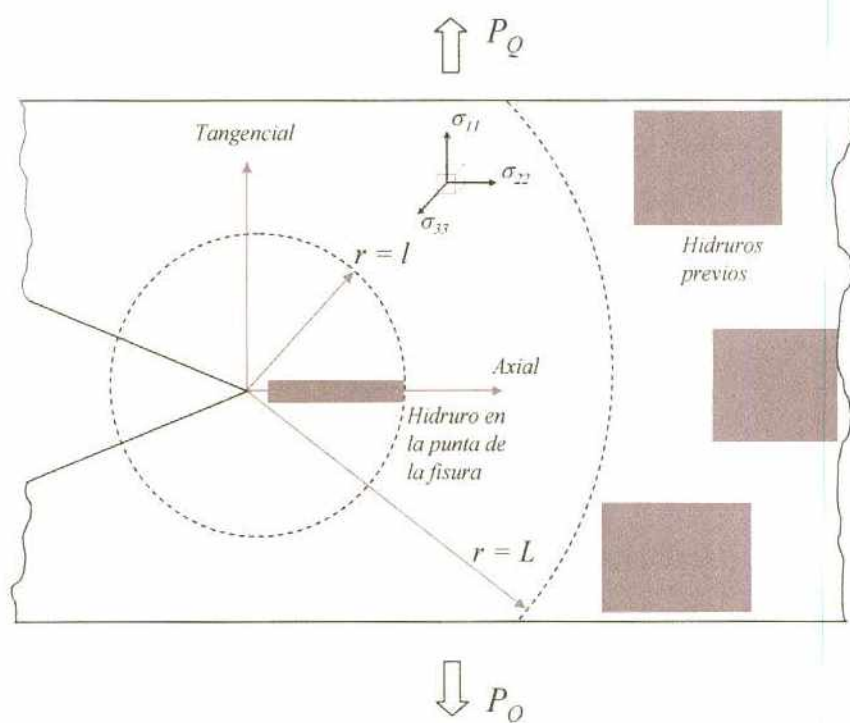


Figura 4.10. Geometría idealizada en el modelo de RDIH.

Cuando el hidrógeno alcanza la solubilidad sólida terminal de la aleación se precipita un hidruro, generando una deformación volumétrica de aproximadamente 17% (hidruro δ) respecto de la matriz α -Zr original. Ante tensiones externas aplicadas, los hidruros precipitarán en aquellas regiones del material (cerca de la punta de la fisura) donde las tensiones sean mayores ya que es energéticamente más favorable. La fuerza impulsora es la diferencia de solubilidad entre L y I generada por las tensiones aplicadas y el efecto concentrador de la punta. En la posición L la tensión aplicada aumenta la solubilidad pero no tanto como en I donde las tensiones son mucho mayores. A través de este mecanismo los hidruros lejos de la punta de la fisura (en L) se disuelven y luego vuelven a precipitar en zonas de altas tensiones (en I). Este efecto se considera en el modelo a través de diferentes curvas de solubilidad sólida terminal del hidrógeno según la posición respecto de la fisura.

El aumento de hidrógeno en solución en L difunde hacia la zona de menor concentración I impulsado por el gradiente de tensiones. Con estas consideraciones se puede calcular el flujo de hidrógeno (por unidad de longitud de la fisura) que ingresa en el cilindro de radio $r=l$, como muestra la siguiente ecuación (Ec. 4-4):

Ec. 4-4

$$J_H = -\frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left\{ \nabla C_H - \frac{C_H}{RT} \nabla W + \frac{Q_H^* C_H}{RT^2} \nabla T \right\}$$

Cuando se considera que el fenómeno ocurre isotérmicamente, la ecuación anterior se transforma en la Ec. 4-5.

Ec. 4-5

$$J_H = -\frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left\{ \nabla C_H - \frac{C_H}{RT} \nabla W \right\}$$

La solución de esta ecuación de difusión en estado estacionario considerando a la concentración de H y a las tensiones como fuerzas impulsoras principales, resultará en una estimación de la velocidad de RDII. El detalle de la solución y los criterios adoptados para la Ec. 4-5 se encuentran en el Anexo A.

5 EMISIÓN ACÚSTICA (EA)

Descripción General

La Emisión Acústica (EA), es un proceso dinámico de generación y propagación de ondas elásticas, dentro de un rango de frecuencias ultrasónicas (20 kHz - 1 MHz). Las ondas, en materiales sólidos, son originadas por una rápida liberación de energía en zonas localizadas. Para que el fenómeno ocurra es necesario que exista alguna perturbación que active las fuentes de los materiales.

Una vez liberada la energía elástica, la onda generada se propaga de acuerdo a la geometría, las condiciones de contorno y las características físicas del material. En la Figura 5.1, se muestra el rango de frecuencias y un esquema de los elementos principales de la emisión acústica producida por la propagación de una fisura en el material.

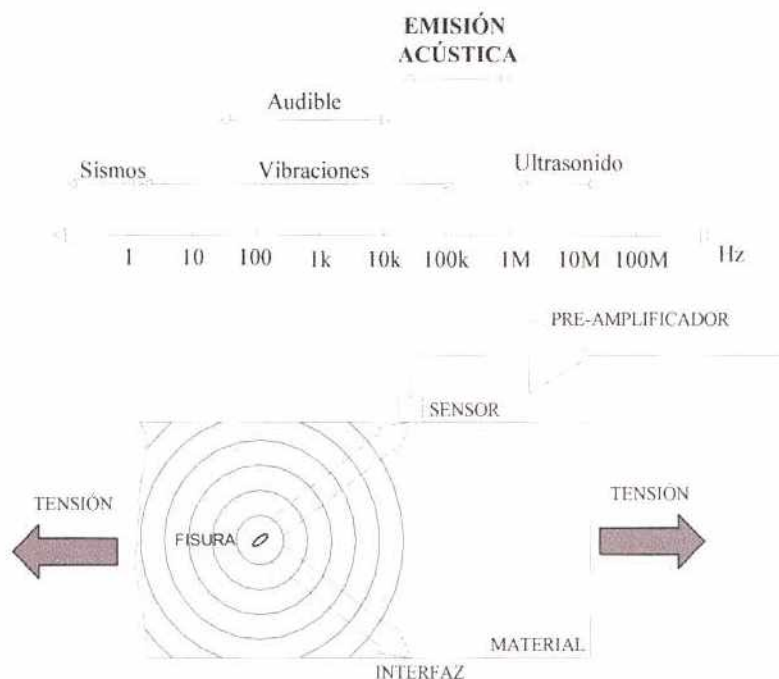


Figura 5.1. Rango de frecuencias y Esquema de los elementos involucrados en la Emisión Acústica.

Existe una amplia gama de fuentes de emisión acústica que abarcan diferentes mecanismos y magnitudes. En los metales [78, 79] se han identificado como fuentes a los movimientos de

dislocaciones, el crecimiento de fisuras, el deslizamiento de borde de grano, la fractura y decohesión de inclusiones, la corrosión bajo tensión, la rotura de recubrimientos y el inicio y propagación de fisuras. Otros mecanismos posibles son las transformaciones de fases sólidas, procesos de solidificación o licuefacción y movimiento de dominios magnéticos.

La medición de las ondas elásticas se realiza mediante transductores (sensores) colocados en la superficie de las muestras, materiales o estructuras estudiados. Dichos transductores miden los desplazamientos mecánicos que ocurren en la superficie y los transforman en magnitudes eléctricas (señales de emisión acústica) [80].

Los tipos más comunes de transductores son los piezoeléctricos por su alta sensibilidad, robustez y facilidad de montaje. La piezoelectricidad es un fenómeno que se registra en algunos materiales y consiste en la transformación reversible entre deformación mecánica y tensión eléctrica. El material más extendido como transductor piezoeléctrico es el titanato circonato de plomo $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, denominado PZT. Otras opciones son transductores capacitivos o de interferometría óptica, aunque su implementación requiere condiciones muy controladas y la sensibilidad lograda suele ser inferior a la de los piezoeléctricos.

Como la tensión generada en el cristal piezoeléctrico es de muy pequeña amplitud es necesario amplificar inmediatamente esta señal. En conjunto con el sensor, se coloca un amplificador a una distancia muy corta (hasta 50 cm), para poder transmitir la señal hasta donde se encuentren los equipos que almacenen o procesen la señal. A esta etapa de amplificación se la denomina de preamplificación, para distinguirla de la que se realiza en el lugar de proceso. Los preamplificadores permiten una ganancia que puede ser fija o variable, típicamente entre 0 y 60 dB. Además, poseen algún tipo de filtro para eliminar las componentes de frecuencia no deseadas (vibraciones mecánicas, ruido eléctrico).

Parámetros de las Señales

Las señales eléctricas luego de los preamplificadores (señales de emisión acústica) son oscilaciones amortiguadas transitorias. En la Figura 5.2 se muestra una forma de señal típica, en donde se identifican una serie de parámetros [81] que la caracterizan.

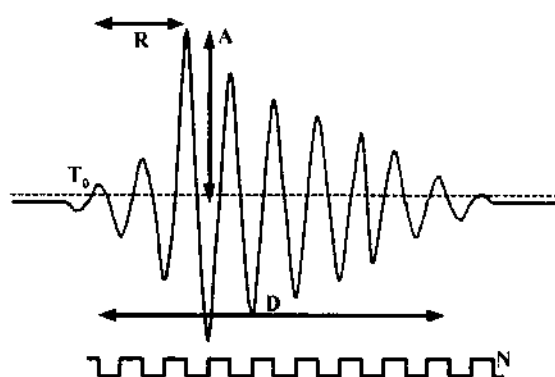


Figura 5.2. Señal típica de emisión acústica y sus parámetros principales.

Los más importantes son:

Tiempo de Inicio (T_0): es el instante en que la señal supera por primera vez el umbral establecido (línea de puntos en la Figura 5.2) para filtrar el ruido inherente a la medición. Establece el comienzo de la señal.

Amplitud (A): corresponde al máximo valor de tensión alcanzado en la señal, considerado desde el cero de referencia, es decir que no depende del umbral elegido. Es una medida directa de la energía que posee la señal.

Duración (D): es el tiempo durante el cual la señal se mantiene sobre el umbral. Este parámetro depende de la fuente, de las características acústicas y geométricas del medio.

Tiempo de Pico (R) (Rise Time): es el tiempo desde el inicio de la señal hasta el momento en que se produce el pico máximo de la señal.

Número de Cuentas (N) (Ring Down): es el número de veces que la señal supera el valor umbral durante su oscilación.

La energía de una señal se define como:

Ec. 5-1

$$E = \frac{1}{R} \int_0^{\infty} A(t)^2 dt$$

en donde, $A(t)$ es la amplitud dependiente del tiempo, en el caso de una señal de emisión acústica se mide en Volts, y R es la resistencia de la impedancia de entrada del circuito medidor de la amplitud.

Guías de Ondas

En muchas aplicaciones no es posible colocar directamente el detector de emisión acústica sobre la superficie del material a estudiar, por falta de espacio, alta temperatura o ambientes agresivos. En estos casos suele utilizarse una guía de ondas unida al material que llegue hasta un lugar adecuado para colocar los sensores.

Entre las formas más comunes de guías de ondas están las cilíndricas y las placas delgadas. Debe considerarse el modo de sujeción entre la guía y el material, de forma de lograr un buen acople acústico; es recomendable utilizar materiales con impedancias acústicas similares.

Por otro lado, la forma geométrica de la guía impone restricciones en la propagación de las ondas elásticas. En el caso de las placas delgadas, las ondas elásticas sólo pueden propagarse en modos determinados [82], presentando además un carácter dispersivo en frecuencia (ondas de placas).

Efecto Apertura

La naturaleza de las ondas de placas (propagación por modos y dispersión en frecuencia) implica que la sensibilidad de los sensores es afectada por el tamaño del área sensible (efecto apertura). En la Figura 5.3.a, se muestran dos curvas de sensibilidad en función de la frecuencia para dos sensores de diámetros diferentes, considerando que la respuesta de los sensores es uniforme en toda su área [83].

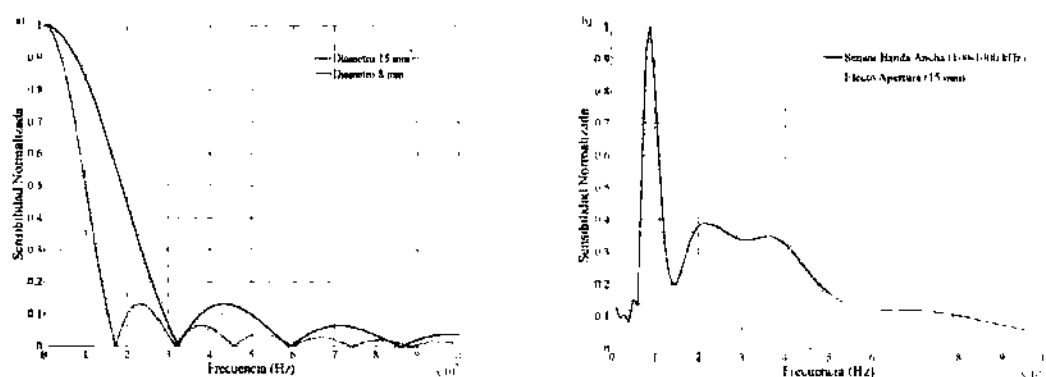


Figura 5.3. a) Sensibilidad teórica por efecto apertura de dos sensores de EA b) Evaluación del efecto apertura sobre un sensor de banda ancha.

Se observa que cuanto menor es el diámetro del sensor la sensibilidad aumenta en función de la frecuencia. En el caso límite, un sensor de área puntual tendría la máxima sensibilidad en todas las frecuencias. Sin embargo, no es posible disminuir tanto el área sensible debido a que la energía elástica no daría origen a una señal suficientemente intensa por la amplificación electrónica del sensor.

En la Figura 5.3.b se muestra la respuesta real de un sensor de banda ancha junto con el efecto apertura calculado teóricamente para el diámetro correspondiente. Se observa que a pesar de la respuesta intrínsecamente plana del sensor, para frecuencias mayores a 500 kHz la señal se atenúa alrededor de un 90%. Este efecto debe considerarse para la selección de sensores que se utilicen con guías de ondas.

Aplicación de Emisión Acústica a la RDIH

Como la rotura de los hidruros durante el proceso de RDIH ocurre en el seno del material, no es posible conocer el momento exacto en que esto ocurre. Para ello se recurre a técnicas no destructivas como la Caída de Potencial [84] o la Emisión Acústica [85, 86]. La técnica de Emisión Acústica es poco sensible ante los cambios con la temperatura, y además, puede detectar en configuraciones adecuadas, tanto deformaciones dúctiles como fracturas frágiles [78].

Durante los ensayos de RDIH, el parámetro de mayor importancia es la velocidad de avance de la fisura, para lo que es necesario conocer tanto la longitud como el tiempo. La longitud de avance de la fisura se mide, luego de los ensayos, sobre la superficie fracturada. Para el

cálculo del tiempo se utiliza la emisión acústica, que permite detectar con precisión el momento en el que ocurre la primera rotura de un hidruro, y así determinar el tiempo total, haciendo la diferencia con el tiempo final del ensayo.

Como la fractura de los hidruros es de tipo frágil, se generan señales intensas y de alta frecuencia [80], por lo que son fácilmente detectadas y filtrados del ruido electrónico de la medición. Se ha demostrado [87] que en el caso de señales originadas por la misma fuente, con espectros análogos, la utilización del parámetro número de cuentas es equivalente a utilizar la energía.

6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los ensayos llevados a cabo aseguran las condiciones necesarias para que ocurra el fenómeno de RDIH. A continuación se detallan los procedimientos utilizados.

Carga de Hidrógeno

Los tubos de presión, en servicio dentro de un reactor, incorporan hidrógeno (deuterio) a la matriz del material por un proceso de corrosión (Ver Capítulo 3). Para lograr condiciones, en ensayos de laboratorio, donde se verifique la RDIH, es necesario realizar una carga de hidrógeno al material que incremente la baja concentración inicial de los tubos después de la fabricación. Además, para que los resultados de velocidad sean comparables con los realizados por otros laboratorios y dependan de la temperatura a través de la ley de Arrhenius, es necesario asegurar que la concentración de hidrógeno de las muestras sea tal que haya hidruros precipitados a la temperatura de realización del ensayo, es decir que se supere la temperatura de SSTP a esa temperatura. Por esta razón se decidió incrementar la concentración de hidrógeno hasta valores superiores o del orden de 100 ppm.

Los métodos de hidruración más comunes son carga catódica y carga gaseosa. En este trabajo se utilizó carga gaseosa, por ser una técnica que permite medir con precisión la concentración del hidrógeno ingresado en la muestra, tal como lo demostraron los resultados obtenidos durante una intercomparación liderada por la Agencia Internacional de Energía Atómica (AIEA) en la cual nuestro laboratorio participó elaborado patrones de H en Zr [88]. De esta forma nos independizamos de la medición posterior de H mediante técnicas que requieren de calibración externa (por ejemplo cromatografía). Hay que tener en cuenta que si bien la concentración introducida por carga gaseosa es bastante precisa (incertidumbre inferior al 10%) para tener la concentración total de las muestras se debe tener en cuenta la concentración de partida del material.

La carga gaseosa se realizó en un equipo de tipo Sievert, con una cámara conectada a un sistema de vacío y a una fuente de hidrógeno, donde se colocaron las muestras. Un horno deslizante permitió el calentamiento controlado de las muestras, y con sistemas de medición

se registraron la evolución de la temperatura y la presión dentro de la cámara. Un esquema de este equipo se muestra en la Figura 6.1.

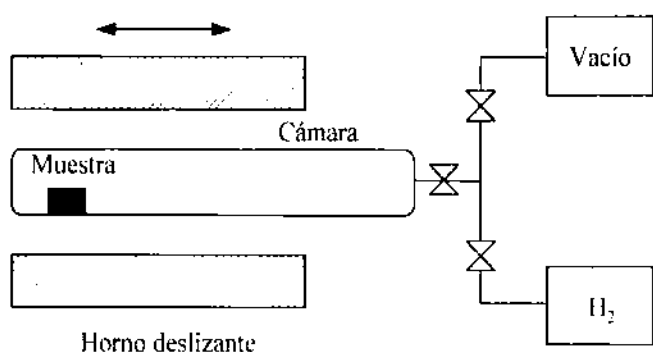


Figura 6.1. Esquema del equipo utilizado para carga gaseosa de hidrógeno de las probetas.

El sistema de vacío utilizado fue una bomba mecánica (Leybold Trivac $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Torr) junto con una bomba turbomolecular (Leybold Turbovac $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ Torr). La fuente de hidrógeno fue un tubo de gas (Air Liquide N95) de pureza mayor o igual a 99,999 %. La medición de presión dentro de la cámara se realizó en rangos de 0-100 Torr y 0-1000 Torr, mientras que las mediciones de alto vacío se realizaron con un medidor de cátodo frío. La temperatura dentro la cámara se midió con una termocupla tipo K, y los datos de temperatura y presión se almacenaron digitalmente a través de un equipo adquisidor de datos.

Las cargas de hidrógeno fueron realizadas en secciones de tubo de Zr-2,5Nb de aproximadamente 20x30x4 mm, extraídas de una misma rodaja. La preparación del material antes de la carga consistió en un pulido mecánico (hasta papel de grano 1200) y posterior limpieza con tricloroetileno. En algunas ocasiones, las muestras fueron anodizadas en una solución 3% de ácido sulfúrico en agua, para formarles una capa de óxido. La capa de óxido se removió de las superficies (plano Axial-Circunferencial, ver Figura 6.3) y se mantuvo en las caras laterales (planos Axial-Radial y Circunferencial-Radial, ver Figura 6.3) para que actuara como barrera al ingreso de hidrógeno. De esta manera se buscó que el hidrógeno ingresara solamente por las superficies limpias de óxido y que la distribución fuera más homogénea.

Se utilizaron dos procedimientos de hidruración por el método de carga gaseosa, en los cuales, considerando al hidrógeno un gas ideal y conociendo el volumen de la cámara, la temperatura y la presión del gas, fue posible calcular el contenido de hidrógeno que ingresó al material. Antes de iniciar cualquiera de los dos procedimientos se sometió a la cámara a una temperatura mayor a la que se realizaron las cargas de hidrógeno, en vacío dinámico, con el

fin de evacuar la mayor cantidad de impurezas que pudiera tener. Luego se colocó en la cámara la muestra a cargar y se evacuó nuevamente por no más de diez minutos a la misma temperatura (hasta 380 °C) que se había evacuado la cámara anteriormente.

El primer procedimiento se realizó en muestras con un depósito electrolítico de paladio en la superficie, que actúa como catalizador para el ingreso del hidrógeno, formando una capa de hidruro en la superficie de la muestra, con poca difusión hacia el interior. El procedimiento consistió en liberar en la cámara, a una temperatura inferior a 300°C, el hidrógeno previamente almacenado en un volumen conocido hasta que ingresara todo el gas en la muestra. Este método se suspendió cuando se demostró [88] que se introducía hidrógeno a la muestra, del orden de 10-15 ppm, durante el proceso de formación de la capa de paladio. La concentración de hidrógeno agregada a la muestra se calculó con la ley de los gases ideales, conociendo la presión inicial y final de hidrógeno en el volumen de la cámara a temperatura ambiente.

El segundo procedimiento, en muestras sin capa de paladio y anodizadas en los laterales, se realizó a temperaturas y presiones más altas, ya que con las condiciones del primer procedimiento no se alcanzaba el ingreso total de hidrógeno necesario. Se llenó la cámara con hidrógeno a temperatura ambiente a una presión superior a 200 Torr, luego se calentó la muestra hasta una temperatura cercana a 350 °C y posteriormente se enfrió hasta la temperatura ambiente. Conociendo la temperatura y la presión, antes y después de haber calentado la muestra, es posible calcular cuanto hidrógeno ingresó en el material. Este procedimiento, si bien algo más lento que el anterior, siguió siendo suficientemente rápido como para formar una capa de hidruro en la superficie de la muestra.

Un ejemplo de la capa de hidruro en la superficie libre de la muestra, se observa en la Figura 6.2. Para homogeneizar el contenido de hidrógeno en todo el volumen, se hicieron tratamientos térmicos posteriores. La temperatura máxima alcanzada y la duración del tratamiento son factores que deben considerarse por su importancia respecto de la transformación de la fase β -Zr (Ver Capítulo 2).



Figura 6.2. Micrografía de Zr-2,5Nb luego de una carga gaseosa con hidrógeno. En la superficie se observa la capa de hidruro formada, y hacia el interior algunos hidruros precipitados.

Los tratamientos de homogeneización se hicieron en cápsulas selladas, con atmósfera de argón (pureza 99,999%), o en la cámara de hidruración cerrada, previamente evacuada a través de la bomba mecánica de vacío. En estas condiciones, la posibilidad de desorción de hidrógeno de la muestra es despreciable, debido a que las presiones de equilibrio a esas temperaturas son muy bajas ($\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) [89].

Probetas

Los ensayos de RDIH se realizaron con probetas de tipo CCT (Compact Curved Tension) [90], maquinadas a partir de las muestras hidruradas. El material utilizado fue extraído de una misma rodaja de un tubo para asegurar una mínima dispersión de las propiedades entre cada una de las probetas. La forma y dimensiones de las probetas son mostradas en la Figura 6.3.

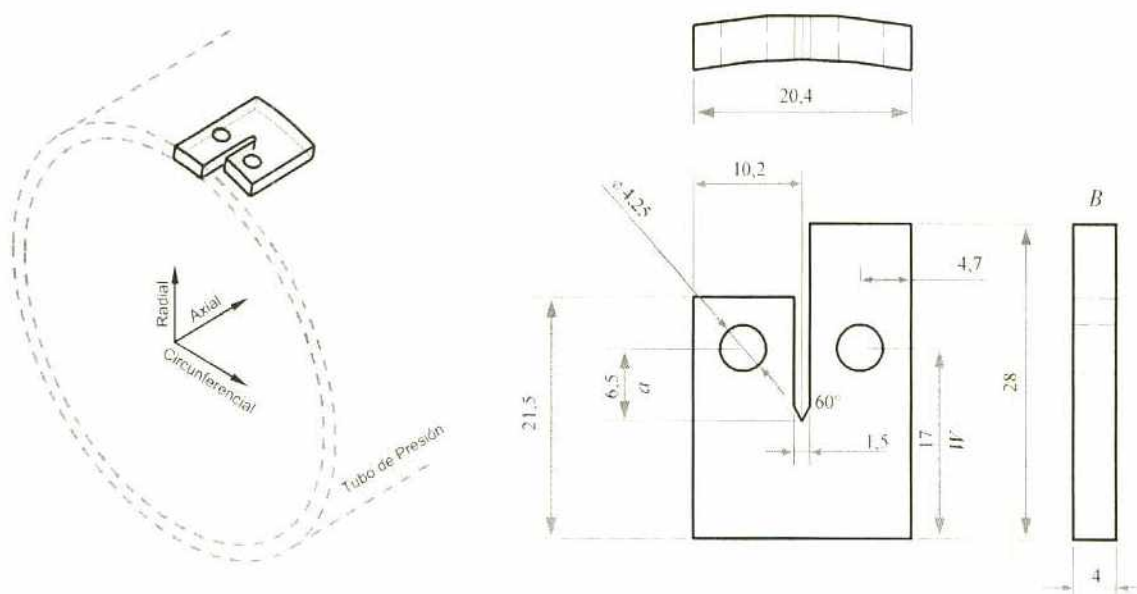


Figura 6.3. Probeta tipo CCT utilizada en los ensayos de RDIH. Dimensiones en mm.

El factor intensidad de tensiones K_I de este tipo de geometría se calcula según las ecuaciones Ec. 6-1 y Ec. 6-2 [90].

$$\text{Ec. 6-1} \quad K_I = \frac{P_Q}{BW^{1/2}} f\left(\frac{a}{W}\right)$$

$$\text{Ec. 6-2} \quad f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\left[2 + \frac{a}{W}\right] \left[0.886 + 4.64 \frac{a}{W} - 13.32 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14.72 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5.6 \left(\frac{a}{W}\right)^4\right]}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}}$$

en donde P_Q es la carga externa que se aplica en Newton, B es el espesor de la probeta en metros, W es el ancho de la probeta medido en metros y a es la longitud de la fisura medida en metros. Nótese que las probetas conservan la curvatura original del tubo.

Como se observa en la Figura 6.3 la probeta no es simétrica respecto del eje de la entalla, siendo más larga en uno de las mitades, en donde se soldó por resistencia eléctrica la guía de ondas para la detección de las fracturas por emisión acústica. Previamente se verificó que durante la soldadura la muestra no se calentó a más de 100 °C con excepción del camino de la corriente.

Prefisuración

Luego de maquinadas, algunas probetas fueron prefisuradas a temperatura ambiente por fatiga mecánica hasta producir una prefisura (F) mayor a 1.7 mm, que asegura una relación a_0/W de alrededor de 0.5 para garantizar una condición de deformación plana, en donde $a_0 = a + F$. Para prefisurar por fatiga a las probetas se utilizaron espigas cónicas (pines) que permiten distribuir más homogéneamente la carga en el espesor de las probetas [91].

La prefisuración por fatiga fue realizada en dos etapas, la primera con un factor de intensidad de tensiones máximo K_I de 19 MPa.m^{1/2} con cargas cíclicas desde 1.58 hasta 0.158 kN, y la segunda con un factor K_I de 10 MPa.m^{1/2} y cargas cíclicas desde 1.071 hasta 0.01071 kN. La segunda etapa se realizó con un valor de K_I inferior al utilizado durante los ensayos de RIII.

Otros ensayos se llevaron a cabo con prefisuras realizadas por RDIII desde la entalla maquinada. Dado que la entalla no es una punta aguda, el campo de tensiones generado es inferior al esperado teóricamente (Ver Capítulo 4). Esto se confirma con los largos tiempos de incubación registrados hasta el comienzo de la figuración por RDIII (ver Capítulo 7).

La carga aplicada para realizar la prefisura con RDIII se calculó de tal manera que la tensión en la punta de la entalla fuera superior a la tensión necesaria para la fractura de un hidruro precipitado [92].

Se utilizó para estos cálculos la aproximación de una entalla elipsoidal, con la carga aplicada uniformemente como en una probeta tipo SENT (Single End Notched Tension), ver Figura 6.4 Aunque los ensayos se realizaron en probetas de tipo CCT, de acuerdo a la Ec. 6-1 que establece el valor del factor de intensidad de tensiones K_I , dadas las mismas condiciones de carga y relaciones geométricas entre ambos tipos de probetas y en base a los factores $f(a/W)$ adimensionales de las Ec. 6-2 y la Ec. 6-3 [58], se verifica que las probetas SENT tendrán siempre un factor de intensidad de tensiones inferior a las CCT (Ver Figura 6.5). Con esta consideración, los valores de tensiones calculados para una probeta SENT serán utilizados como límite inferior conservativo para alcanzar las condiciones de fractura de los hidruros en una probeta tipo CCT.

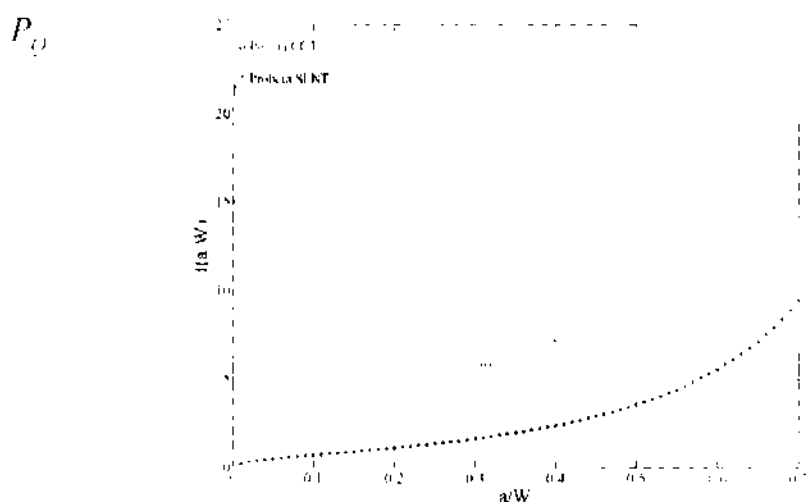


Figura 6.4. Probeta tipo SENT

Figura 6.5. Comparación del factor adimensional $f(a/W)$ entre probetas CCT (o) y probetas SENT (*).

$$\text{Ec. 6-3} \quad f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{2 \tan\left(\frac{\pi a}{2W}\right)}{\cos\left(\frac{\pi a}{2W}\right)} \left[0,752 + 2,02\left(\frac{a}{W}\right) + 0,37\left(1 - \sin\left(\frac{\pi a}{2W}\right)^3\right) \right]$$

El valor de la tensión elástica máxima en la cercanía de la punta de la entalla se calculó con la Ec. 6-4 [93], en donde σ_a es la tensión aplicada externamente, a es la distancia desde el punto de aplicación de la carga hasta la entalla y ρ es el radio de curvatura de la elipse ($\sim 65 \mu\text{m}$), como se muestra en la Figura 6.6. A partir de esta ecuación es posible calcular el valor crítico de tensión aplicada que supere la tensión elástica con la Ec. 6-5. Los valores de tensiones aplicadas σ_a utilizados se listan en la Tabla 6.1 junto con los valores de tensiones elásticas máximos. La tensión aplicada externamente σ_a se calcula como el cociente entre la fuerza aplicada P_Q medida en Newton y el área promedio de una probeta calculada como el espesor de 4.2 mm por una longitud de 10.5 mm., lo que resulta en un área de 44.1 mm^2 . Como se observa, la tensión aplicada σ_a es en todos los casos superior al valor crítico σ_a^{crit} .

$$\text{Ec. 6-4} \quad \sigma_{el}^{max} = \sigma_a \left[1 + 2 \frac{a}{\rho} \right]$$

$$\text{Ec. 6-5} \quad \sigma_a^{crit} = \left[\frac{\sigma_y}{1 + 2 \frac{a}{\rho}} \right]$$

El valor de la tensión máxima alcanzado σ_{yy}^{max} en la vecindad de la entalla se calcula, para este caso, con la Ec. 6-6 [93], en donde r_{pz} es el radio plástico. Estos valores se muestran para cada ensayo en la Tabla 6.1.

$$\text{Ec. 6-6} \quad \sigma_{yy}^{max} = \sigma_y \left\{ 1 + \ln\left(1 + \frac{r_{pz}}{\rho}\right) \right\}$$

Se debe verificar, para que pueda ocurrir la RDIH, que la tensión a la que estén sometidos los hidruros precipitados sea superior a su tensión de fractura σ_{fh} [94]. La relación que debe cumplirse es $\sigma_{yy}^{max} > \sigma_{fh}$, lo que se cumple para los ensayos III.1, III.2, III.3 y III.8 como se observa en la Tabla 6.1. Para el resto de los ensayos la diferencia entre la tensión máxima y la tensión de fractura de los hidruros es del orden del 5%, aunque debe recordarse que estos cálculos parten de una hipótesis conservativa del factor de concentración de tensiones entre

una probeta tipo SENT y una CCT (unas 4 veces inferior para una relación $a/w = 0,5$), lo que lleva a que el valor real aplicado supere al de fractura de los hidruros y en todos los casos ocurra la RDIH.

Tabla 6.1. Valores de tensión en la cercanía de una entalla sin prefisura

Ensayo	Temp. (°C)	σ_a (MPa)*	σ_a^{crit} (MPa)	r_{pz} (μm)	σ_{plid} (MPa)	σ_{yy}^{max} (MPa)
III.1	217	49,16	25,5	26,9	606,2	721,5
III.2	222	47,11	25,3	24,7	605,8	702,6
III.3	225	49,16	25,2	27,8	605,5	716,9
III.4	224	33,29	25,2	7,9	605,6	590,9
III.5	220	33,50	25,4	7,8	605,9	594,8
III.6	222	33,27	25,3	7,8	605,8	591,8
III.7	227	32,76	25,1	7,6	605,3	585,1
III.8	215	45,24	25,6	21,7	606,4	692,2

* Se calculó la tensión con un área de 44,1 mm²

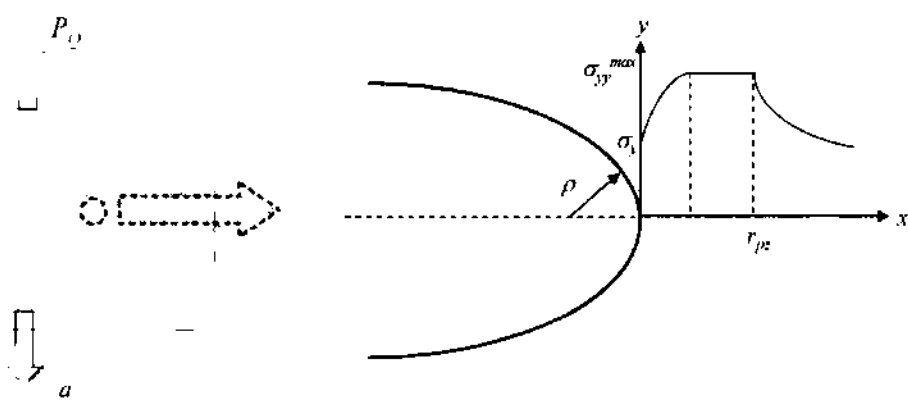


Figura 6.6. Esquema de las tensiones normales en la punta de una entalla elipsoidal de radio ρ [93].

Máquina de Ensayo y Montaje

Los ensayos de RDIH consistieron en someter a las probetas, dentro de un horno, a una tensión, aproximadamente en la dirección circunferencial del tubo, que es la misma dirección en que actúan las principales tensiones producidas por la presurización del refrigerante (*hoop*). La tensión de tracción se aplicó mediante dos mordazas unidas a través de pernos a las probetas, en una máquina de peso muerto, con un brazo de palanca de factor 9,27. Se utilizó un horno eléctrico, con una sección de cobre en el centro para homogeneizar la temperatura y

lograr un *plateau* más largo. En la Figura 6.7 se muestra un esquema del montaje para un ensayo de RDIH.

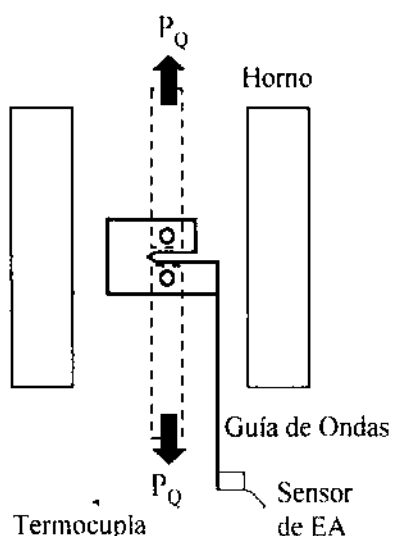


Figura 6.7. Esquema del montaje para un ensayo de RDIH.

Sobre la superficie de la probeta se soldaron dos termocuplas (Tipo J) para medir la temperatura en un lugar próximo a la punta de la entalla. En el extremo más largo de la probeta se soldó la guía de ondas, saliendo fuera del horno, para colocar al sensor de emisión acústica en una zona de baja temperatura. Para la guía de ondas se utilizó una aleación de Zr, similar a la de la probeta, para lograr impedancias acústicas similares y evitar efectos de dilatación térmica dispares. En algunos ensayos se utilizó un fleje de 1,3 mm de espesor de Zr-2.5Nb y en otros una lámina de 0,25 mm de Zircaloy-2.

Tanto las señales de temperatura como las acústicas fueron registradas y almacenadas digitalmente para el control durante el ensayo y procesamiento posterior.

Ciclo Térmico

En todos los ensayos realizados se aplicó el mismo ciclo térmico, similar al que se muestra en la Figura 6.8. Desde temperatura ambiente se calentó la probeta aproximadamente a 2 °C/min hasta la temperatura máxima, que debe ser superior a la temperatura de disolución de los hidruros (STTD [29], ver Capítulo 3) para la concentración de hidrógeno que tienen las muestras. Una vez alcanzada la temperatura máxima se mantuvo durante 45 minutos y luego se enfrió (Ver Capítulo 4) hasta la temperatura del ensayo a 1 – 2 °C/min. Dicha temperatura de ensayo fue en todos los casos elegida para que coexistieran hidruros precipitados con

hidrógeno en solución, de tal manera de lograr la independencia de la velocidad con la concentración de hidrógeno (recta de Arrhenius). Luego de una hora de alcanzada la temperatura de ensayo, se aplicó la carga a través del brazo de palanca. Al finalizar el ensayo se quitó la carga y se enfrió la probeta, cuando alcanzó la temperatura ambiente se aplicó una sobrecarga para romper la probeta en dos mitades.

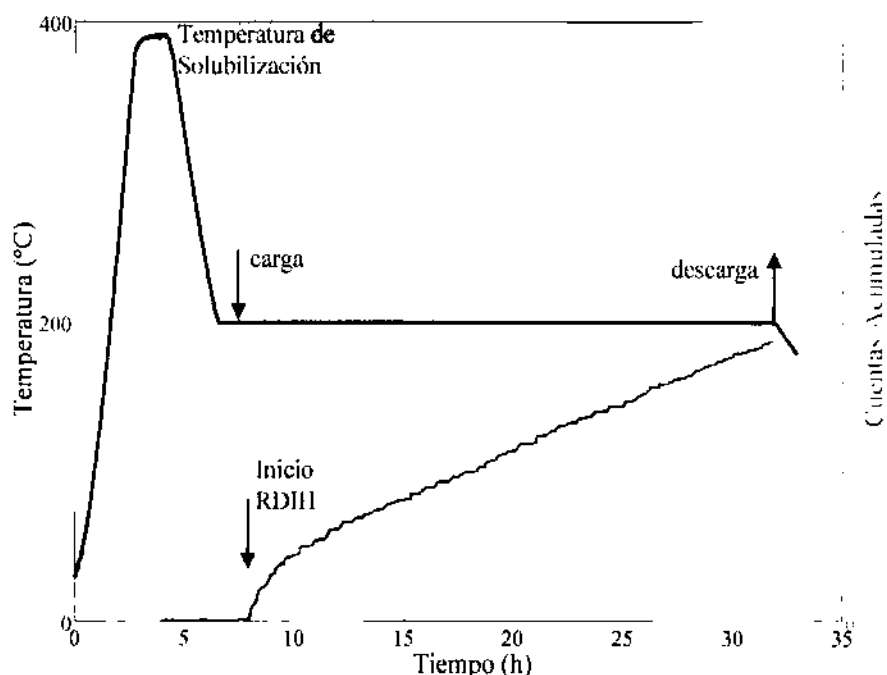


Figura 6.8. Ciclo térmico típico de unos de los ensayos de RDIH y cuentas acumuladas de las señales de EA obtenidas.

El ciclo de temperatura se programó en un controlador, que permite mantener la temperatura deseada con un error de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ y a su vez no introduce ruidos de contactos mecánicos que afecten la detección de emisión acústica.

En algunas probetas se repitió más de un ciclo térmico, para medir velocidades de RDIH a distintas temperaturas. Se realizaron hasta tres ensayos en la misma probeta. La diferenciación entre las distintas zonas se logró a través de la identificación de los colores del óxido, formado en la superficie de fractura, cuyo color varía con las distintas temperaturas que corresponden a diferentes espesores.

Sistema de Emisión Acústica

Se utilizaron dos sensores de banda ancha de tipo piezoeléctrico en un rango de 100-1000 kHz (PAC WD), acoplados con grasa de vacío y sujetos por una pequeña prensa de aluminio. Uno de los sensores, denominado principal, se colocó sobre la guía de ondas para medir las señales de la rotura de hidruros. El otro sensor, denominado de guarda, se colocó en la estructura de la máquina de peso muerto, para utilizarlo como filtro ante señales espurias que llegaran de zonas distantes a la posición de la probeta.

Se utilizaron preamplificadores de ganancia fija de 40 dB, ubicados próximos a los sensores. Luego del preamplificador, la señal ingresa a otra etapa de amplificación, en este caso variable, en un equipo parametrizador de emisión acústica que extrae información (Ver Figura 5.2) respecto del tiempo, la amplitud, la duración y el número de cuentas.

El umbral seleccionado en el equipo parametrizador fue de 5dB sobre el ruido registrado en la etapa final del sistema de medición.

En algunos ensayos se utilizó además, una placa digitalizadora, que permite tener la información completa de la señal. La frecuencia de muestreo utilizada fue de 5 MHz y la resolución de 8 bits.

Microscopía Óptica

Las superficies de fractura de las probetas, abiertas por sobrecarga, se observaron al microscopio/lupa. En la Figura 6.9 se muestra esquemáticamente una superficie de fractura de una probeta que ha tenido dos ensayos de RDIH luego de la prefisuración por fatiga.

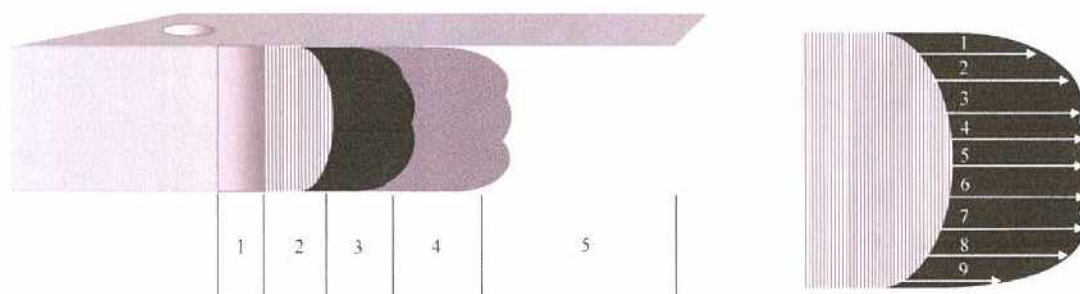


Figura 6.9. A la izquierda se observa una superficie de fractura luego de un ensayo de RDIH, en donde: 1. entalla, 2. prefisura por fatiga, 3. fractura por RDIH a una temperatura T_1 , 4. fractura por RDIH a una temperatura T_2 , 5. fractura dúctil por sobrecarga. A la

derecha se observa la medición en nueve puntos de la longitud de una superficie de RDIH.

A fin de calcular la velocidad de RDIH en cada ensayo, conociendo el tiempo, medido por emisión acústica, se debe conocer la longitud de propagación de la fisura. La longitud se mide sobre la superficie de fractura a través del método de los nueve puntos [95], que es simplemente un promedio sobre nueve posiciones. Finalmente la velocidad se calcula como el cociente entre la longitud y el tiempo de propagación.

Como se muestra en la Figura 4.8, también se observaron y midieron, por microscopía óptica, las estrías que se forman durante el avance de la fisuración por RDIH.

Desde el punto de vista metalográfico, se caracterizaron la distribución y morfología de hidruros y la microestructura (planos Radial-Axial y Radial-Circunferencial). Para el revelado de los hidruros se realizó un ataque químico, luego de un pulido mecánico hasta papel de grano 1200, con una solución de ácido láctico (47 % en volumen), ácido nítrico (47 %) y ácido fluorhídrico (6%), ver Figura 6.10. En el caso de revelado de microestructura, la solución utilizada cambia la proporción de ácido láctico por agua.

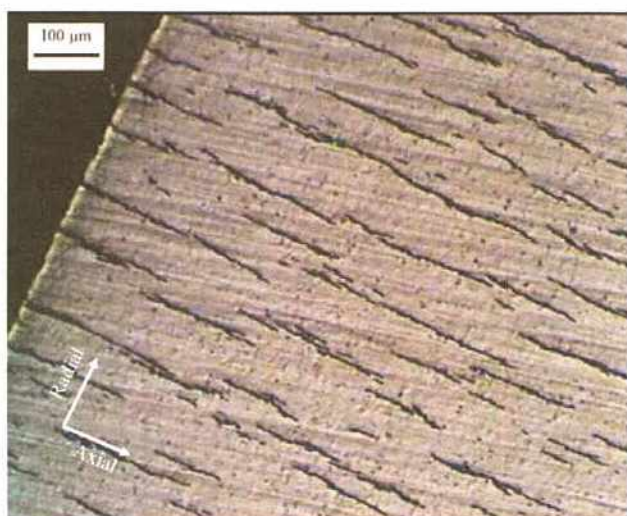


Figura 6.10. Distribución de los hidruros después de la homogeneización.

Difracción de Rayos X

Se utilizó la difracción de rayos X para la caracterización del contenido de Nb de la fase β -Zr en probetas con diferentes tratamientos térmicos. Debido al alto grado de textura de los tubos de presión, se recurrió a la formación de polvos.

Se utilizaron dos procedimientos para la obtención de los polvos, el primero fue a través de una disolución anódica de la fase α en una solución de metanol, ácido perclórico y 2-butoxietanol [96], y la segunda por limado mecánico. Con el primer método la fase α -Zr se elimina mayoritariamente, permitiendo distinguir mejor las fases minoritarias, aunque quedan líneas de difracción de óxidos que son muy anchas y entorpecen la identificación de las fases. El segundo método no presenta los picos de los óxidos del otro método, aunque no elimina la fase α -Zr impidiendo la localización de los picos de fase β .

Los difractogramas fueron realizados en un equipo Philips PW3710 (Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes - CNEA), con radiación Cu-K α y Co-K α , en un rango de 10-100 ° de 2 θ , con un paso de barrido de 0,02° cada 15 segundos.

El análisis de los difractogramas y la ubicación de la posición de las fases se realizó a través del programa PowderCell 2.4 [97].

El grado de transformación de la fase β -Zr puede ser evaluado a través de los cambios en su parámetro de red (a_β). La Ec. 6-7, establece una relación lineal entre el contenido de Nb y el parámetro de red de la fase β [98].

$$\text{Ec. 6-7} \quad a_\beta \left[\text{\AA} \right] = 3,5878 - 0,002888x(\% \text{át Nb})$$

Esta relación permite estimar el enriquecimiento en Nb de la fase β a través de la posición de las líneas en el diagrama de difracción. Las determinaciones se realizaron con el plano (110) de la fase β , dado que las posiciones de los picos de dicho plano no se encuentran solapadas con los de otras fases.

Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica dinámica, no destructiva, de análisis térmico. Se basa en la medición diferencial del flujo de calor entre una muestra -la que se quiere analizar- y un patrón, siguiendo ambas la misma curva de calentamiento/enfriamiento.

Esta técnica se puede utilizar para la determinación de temperaturas y entalpías de cambios de fases, fusión, recristalización, transiciones vítreas y oxidación en materiales, entre las

aplicaciones más comunes. En este trabajo se la utilizó para la determinación de las temperaturas de disolución y precipitación de hidruros en material de tubo de Zr-2,5Nb. El calorímetro usado fue del tipo Tian-Calvet, también denominado de flujo térmico.

Para la determinación de las temperaturas de transformación de las curvas de calorimetría, disolución o precipitación de los hidruros, existen diferentes criterios. Entre los más difundidos y aceptados están la determinación de la temperatura en la posición del máximo/mínimo (dependiendo si corresponde a disolución o precipitación) de la curva de calorimetría; y la temperatura correspondiente a la máxima pendiente de la curva o la máxima derivada, ver Figura 6.11 [99].

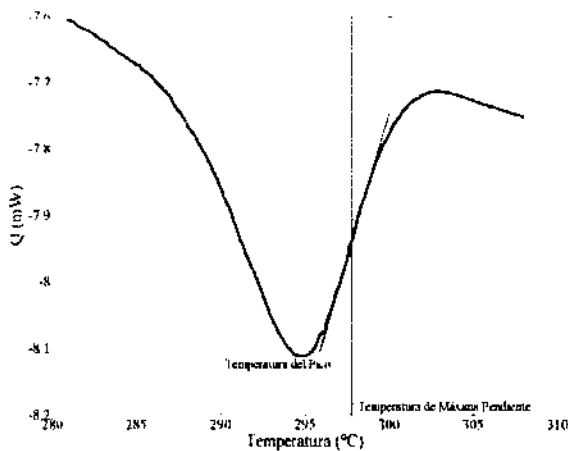


Figura 6.11. Curvas de Calorimetría Diferencial de barrido durante la precipitación de hidruros en Zr-2,5Nb.

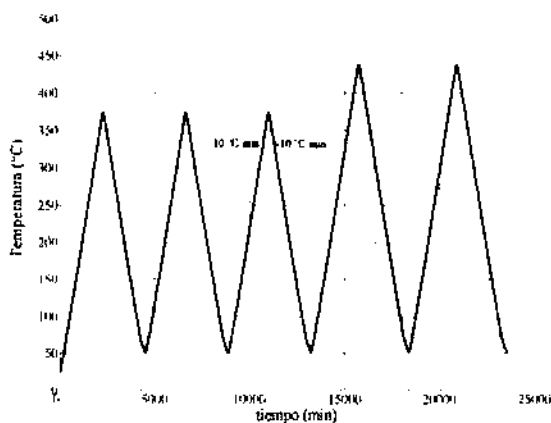


Figura 6.12. Ciclo de calentamiento y enfriamiento en un ensayo típico para determinar las curvas de solubilidad de H en Zr-2,5Nb.

Las mediciones calorimétricas se realizaron en un equipo diferencial Shimadzu DSC60 (Departamento de Física – Centro Atómico Constituyentes – CNEA) con un flujo de 30 ml/min de nitrógeno. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento se realizaron a $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

desde 40°C a 380 °C en los ciclos para medir las curvas SSTP2 y hasta 450 °C en los ciclos para determinar la solubilidad SSTP1 (Ver Figura 6.12).

Mediciones de Hidrógeno por Cromatografía

Las mediciones del contenido de hidrógeno inicial de las muestras utilizadas se realizaron [100] en un equipo cromatográfico LECO RH 404 (Unidad de Actividad Materiales y Centrales Nucleares – Centro Atómico Ezeiza - CNEA) que funde la muestra y analiza los gases liberados. El error en las mediciones es de alrededor de 2 ppm para concentraciones de hidrógeno menores a 100 ppm como en este caso. Sin embargo la incertidumbre en la determinación de H por este método es mucho mayor (entre 10 y 15 ppm ya que en la medición influyen otros factores como la calibración con patrones inapropiados, restos de humedad en la muestra y factores aleatorios no determinados.

Medición de la Tensión de Fluencia

Se realizaron ensayos para medir la tensión de fluencia de los materiales estudiados con pequeñas probetas de tracción uniaxial como se muestra en la Figura 6.13. Las probetas fueron construidas a partir de secciones de tubos de Zr-2,5Nb, con la dirección de tracción coincidente con la dirección circunferencial de los tubos, que es en la cual se concentran las mayores tensiones producidas por la presurización interna durante el servicio del tubo. La curvatura del tubo fue eliminada por rectificado y el espesor reducido a 1 mm.

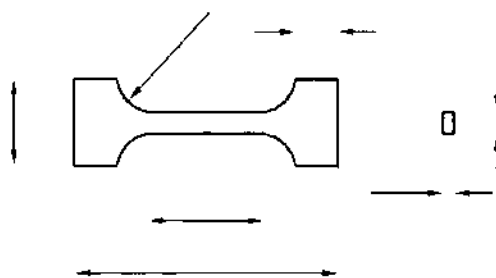


Figura 6.13. Probeta de tracción utilizada para medir la tensión de fluencia en el sentido circunferencial de los tubos ensayados.

Los ensayos se realizaron con una velocidad de avance del cabezal, en una máquina Shimadzu AG-100kNG (Unidad de Actividad Materiales – Centro Atómico Constituyentes – CNEA), de 0.2 mm/min, a temperatura ambiente y luego se extrapolaron los valores de tensión de fluencia en función de la temperatura utilizando expresiones de la literatura [101].

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta200 (Unidad de Actividad Materiales – Centro Atómico Constituyentes – CNEA) se observaron las superficies de fractura de las probetas ensayadas, donde se midieron las estrías (Ver Capítulo 4) y el espesor de los hidruros cercanos a la fisura.

Materiales y Ensayos

Los ensayos de RDIH se realizaron con materiales provenientes de tres diferentes tubos de Zr-2,5Nb, denominados material I, II y III. En la Tabla 6.2 se muestra el análisis químico de composición de los materiales utilizados. El contenido de Nb se midió con fluorescencia de rayos X dispersiva en energía 102 con un patrón de Zr-2,5Nb con certificación de Nb de 2,6 % en peso [14], y el contenido de oxígeno a través de cromatografía de gases [103].

Tabla 6.2. Composición Química de los materiales analizados.

Material	Nb	O ₂	Zr e impurezas
I	2,7 ± 0,1	1490 ± 149	balance
II	2,8 ± 0,1	960 ± 96	balance
III	2,7 ± 0,1	820 ± 82	balance

Tabla 6.3. Descripción de los materiales y ensayos realizados.

Material	Trat. Térmico (°C/h)	V_p	Rx Fase β	σ_y	Medición de Estrías	Tiempos de incubación	Calorimetría diferencial
I	380/24	-	✓	-	✓	✓	-
	380/168	✓	✓	-	✓	✓	-
II	380/168	✓	✓	✓	✓	✓	-
	Sin TT	-	✓	✓	-	-	✓
III	380/24	✓	-	-	✓	✓	-
	380/168	✓	✓	-	✓	✓	-
	430/168	✓	✓	-	✓	✓	-
	500/168	✓	✓	✓	✓	✓	✓

V_p : medición de la velocidad de RDIH

Rx : determinación del contenido de Nb en la fase β de la aleación por difracción de rayos X

σ_y : medición de la tensión de fluencia de los materiales en la dirección transversal de los tubos.

En la Tabla 6.3 se resumen los ensayos, las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales. Al material III se lo modificó a través de tratamientos térmicos para lograr distintos grados de envejecimiento en su microestructura.

Condiciones de Ensayo

La Tabla 6.4 muestra los ensayos realizados para cada material y los detalles de la preparación previa. Para optimizar el uso de las probetas, se realizaron en algunas de ellas más de un ensayo, que se identifican como ciclos. Los tratamientos térmicos corresponden a los tiempos de homogeneización de los hidruros y a la transformación de la fase β -Zr. Para el cálculo del tiempo y temperatura de homogeneización se consideró una concentración máxima de 130 ppm, que incluye las cantidades agregadas por los métodos de carga gaseosa más el contenido inicial de los materiales de alrededor de 15 ppm. Para asegurar una completa disolución de los hidruros se utilizó una temperatura de 380 °C que implica una solubilidad de aproximadamente 140 ppm [29]. Como los laterales de las probetas fueron recubiertos por un proceso de anodizado se considera que la homogeneización debe hacerse en el espesor de las probetas (4 a 4.2 mm). El tiempo de homogeneización de 24 horas a 380 °C se calculó con un coeficiente de difusión para α -Zr [44] que como se ve en la Figura 3.7 es el valor más bajo frente a cualquier material de tubo de presión de Zr-2.5Nb, lo que asegura un límite superior de tiempo.

La temperatura de solubilización es la temperatura máxima alcanzada durante el ciclo térmico previo a los ensayos, que garantiza la completa disolución de los hidruros (Ver Figura 6.8). El valor de la carga se calculó de tal manera que el proceso de RDIH quedara en la zona donde la velocidad es prácticamente independiente del valor del factor de intensidad de tensiones (Ver Zona II, Figura 4.7).

En los materiales I y II, las cargas de hidrógeno se hicieron con una capa de paladio en la superficie de las probetas. Esto implica que a los valores de la Tabla 6.4 hay que sumarle unas 10 ppm, producto de la aplicación de la capa de paladio. A pesar de esta diferencia, los resultados de los ensayos no se afectan, ya que el valor de temperatura máximo alcanzado fue suficiente para disolver completamente a los hidruros, y los ensayos se realizaron a una

temperatura donde coexistían hidruros precipitados con hidrógeno en solución (recta de Arrhenius de la velocidad).

Tabla 6.4. Detalles de las probetas y de los ensayos de RDIH realizados.

Ensayo	Ciclo	Carga gaseosa H (ppm)	Trat.Térmico/ Tiempo (°C/h)	Temp. Solubilización/Tiempo (C°/min)	Temperatura de ensayo (C°)	Carga Aplicada (kg)
MATERIAL I						
I.1	-	70	380/24	350/60	220	79,94
I.2	-	70	380/24	385/60	245	82,60
I.3	-	70	380/168	380/60	195	82,78
I.4	-	70	380/168	380/60	225	92,39
I.5	-	70	380/168	380/60	221	93,24
MATERIAL II						
II.1	-	70	380/168	400/60	260	86,52
II.2	a	70	380/168	388/60	259	85,65
	b	70	380/168	390/60	232	64,79
II.3	a	40	380/168	390/60	220	84,34
	b	40	380/168	390/60	200	77,81
	c	40	380/168	357/60	180	68,38
MATERIAL III						
III.1	Prefisura	97	380/24	365/40	217	221,08
	a	97	380/24	360/40	255	118,44
	b	97	380/24	355/40	235	94,00
III.2	Prefisura	111	500/168	363/40	222	211,81
	a	111	500/168	363/40	253	137,60
	b	111	500/168	360/40	235	109,80
III.3	Prefisura	101	380/168	370/40	225	221,00
	a	101	380/168	360/40	256	128,34
	b	101	380/168	360/40	240	109,80
III.4	Prefisura	140	430/168	415/40	224	149,66
	a	140	430/168	405/40	255	110,40
	b	140	430/168	400/40	240	94,00
III.5	Prefisura	107	430/168	368/40	220	150,60
	a	107	430/168	390/40	257	126,62
	b	107	430/168	370/40	240	93,95
III.6	Prefisura	104	500/168	360/40	222	149,66
	a	104	500/168	410/40	258	112,57
	b	104	500/168	390/40	238	102,05
	c	104	500/168	367/40	248	77,81
III.7	Prefisura	102	380/168	380/40	227	147,36
	a	102	380/168	398/40	249	98,16
	b	102	380/168	383/40	234	79,65
III.8	Prefisura	115	380/24	377/40	215	203,42
	a	115	380/24	390/40	249	121,85
	b	115	380/24	373/40	239	79,64

Para los materiales I y II, las probetas fueron prefisuradas por fatiga mecánica (~ 2 mm), en cambio, en el material III la prefisura, para obtener la una fisura aguda, se realizó por RDIH. La carga aplicada para realizar la prefisura con RDIH se calculó de tal manera que la tensión

en la punta de la entalla fuera superior a la tensión necesaria para la fractura de un hidruro precipitado.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos experimentalmente y de la aplicación del modelo teórico de velocidad de RDIH, en conjunto con el desarrollo de la discusión de dichos resultados.

Análisis de Fases por Difracción de Rayos X

A partir de los diagramas de difracción de polvos obtenidos de acuerdo al método de disolución anódica (Ver Capítulo 6) y de la Ec. 6-7, que relaciona la posición de los picos de difracción (a través del parámetro de red) con el contenido de Nb en la fase β , se estimó el grado de transformación de dicha fase en las alcaciones. En la Tabla 7.1 se resumen los parámetros de red, medidos a partir de la difracción del plano (110), y los porcentajes de transformación de la fase β para los distintos materiales y tratamientos térmicos. Los mismos resultados se grafican en la Figura 7.1 y en la Figura 7.2 (un análisis completo de los difractogramas se presenta en el Anexo B).

Tabla 7.1. Porcentaje de Nb en la fase β según el material y los tratamientos térmicos.

Material	TT (°C/h)	Nb en Fase β (% at)	Parámetro de red β (Å)
I	380/168	62	3,410
II	380/168	70	3,385
III	Sin TT	49	3,445
III	380/168	66	3,397
III	430/168	75	3,370
III	500/168	94	3,317

Claramente se observa que con el aumento de la temperatura de los tratamientos térmicos disminuye el parámetro de red de la fase β lo que se puede atribuir a un incremento en el porcentaje de Nb en dicha fase.

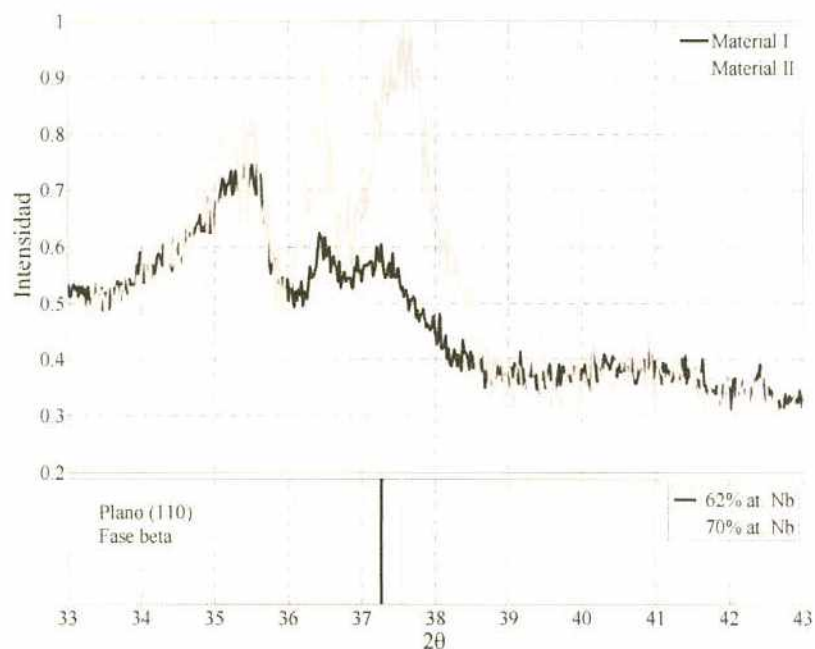


Figura 7.1. Diagrama de Difracción de rayos X de los materiales I y II. Se muestra la posición del pico β (110) y el contenido de Nb asociado a cada posición.

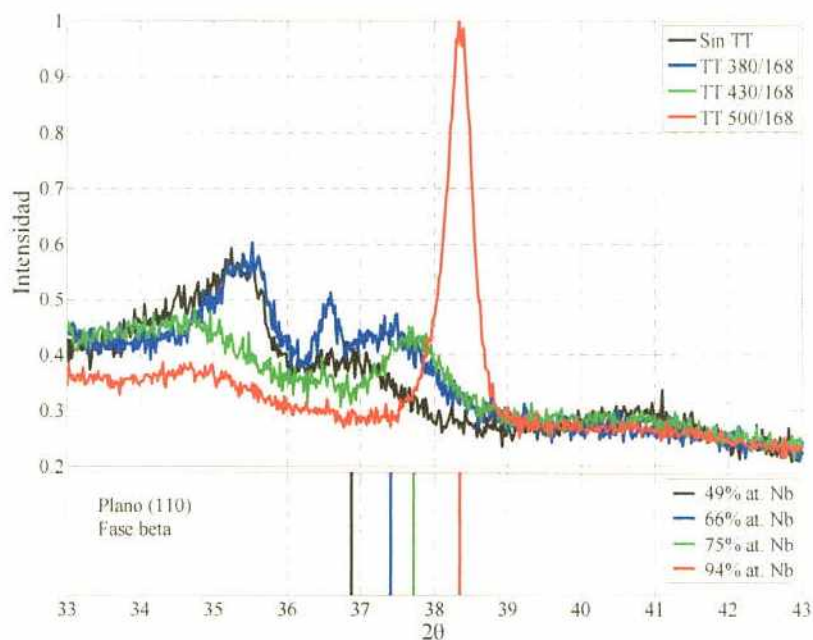


Figura 7.2. Diagrama de Difracción de rayos X del material III con tres tratamientos térmicos. Se observa el corrimiento del pico β (110) hacia parámetros de red menores (ángulo mayor) a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico.

Está demostrado, a través de microscopía electrónica [64, 66], que las láminas de fase β van perdiendo su continuidad cuando son sometidas a tratamientos térmicos sobre 300 °C, y que ocurre un enriquecimiento en Nb, tendiendo hacia la fase de equilibrio β -Nb [16, 17]. Por otro lado, se sabe que en la fase β el hidrógeno difunde más rápidamente que en la fase α -Zr [42]. Luego, cuando más continuas sean las láminas de fase β presentes en la microestructura del tubo mayor será el coeficiente de difusión de la aleación y por consiguiente la V_p . Entonces, una aleación de un tubo de presión, que verifique un alto grado de transformación de la fase β metaestable, tendrá además un cambio morfológico asociado a la continuidad de la fase y por lo tanto una disminución en el coeficiente de difusión del hidrógeno.

Curvas de Solubilidad Sólida Terminal

Para evaluar el efecto de la solubilidad de hidrógeno en la aleación Zr-2,5Nb sobre la velocidad de propagación por RDIH se calcularon experimentalmente las curvas de solubilidad en precipitación (SSTP1 y STTP2) para dos estados extremos del material III, uno con solamente un tratamiento térmico de homogeneización de los hidruros de 380°C durante 24 h y otro con un tratamiento térmico de 500 °C durante 168 h (7 días).

La elección de las curvas de precipitación con respecto a las de disolución se debe a que son las necesarias para la evaluación del modelo teórico, además de encontrarse algunos problemas experimentales para la determinación de las temperaturas de disolución.

Las curvas de solubilidad tienen la forma de la Ec. 7-1, tal como se describió en el Capítulo 3. Para construir dichas curvas es necesario conocer el contenido de hidrógeno de las muestras y la temperatura a la cual ocurre la transformación.

Ec. 7-1
$$C_H = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

El contenido de hidrógeno se calculó como la suma entre el hidrógeno en la aleación en el estado de partida H_0 y el hidrógeno cargado por el método de carga gaseosa H_c . La determinación de H_0 se realizó [100] sobre el promedio de cinco muestras representadas en la Tabla 7.2. La dispersión en los resultados de estas mediciones no puede atribuirse a variaciones de concentración dentro del material dado el reducido tamaño de la zona

muestreada (rodaja de 3 cm), se atribuye mas bien a la incertidumbre del método de medición tal como se discutió en el Capítulo 6.

Tabla 7.2. Medición por cromatografía del contenido de hidrógeno en el estado de partida H_0 del material III [100].

Probeta	Masa (mg)	Hidrógeno (ppm)
1	93	15,4
2	143	9,9
3	101	19
4	105	14,6
5	60	21,6
Promedio		16,1 ± 4,4

Las temperaturas de precipitación se determinaron como el promedio de tres mediciones en los puntos de máxima derivada de las curvas obtenidas por ensayos de calorimetría diferencial de barrido y se muestran en la Tabla 7.4 junto con el hidrógeno total calculado.

Aplicando logaritmos naturales en ambos lados de la Ec. 7-1 se llega a la Ec. 7-2 que representa una recta de pendiente $-Q/R$ en una representación del logaritmo natural de la concentración versus la inversa de la temperatura.

Ec. 7-2
$$\ln C_H = \ln A - \frac{Q}{RT}$$

Ajustando los puntos experimentales de la Tabla 7.3 a una recta según el criterio de los cuadrados mínimos se obtienen valores de las constantes A y Q utilizando la Ec. 7-2 como se muestran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.3 Concentración de hidrógeno en cada muestra y temperaturas de precipitación de hidruros utilizando el punto de la máxima derivada.

MATERIAL III – 500 °C / 168 h

Probeta	H_C (ppm)	$H = H_0 + H_C$ (ppm)	Temperatura derivada máx. (°C)	
			SSTP1	SSTP2
1	107	123,1	301,3	317,3
2	76	92,1	274,6	293,9
3	137	153,1	347,1	353,6

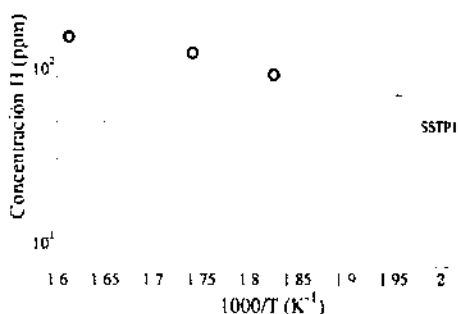
MATERIAL III – 380 °C / 24 h

Probeta	H_C (ppm)	$H = H_0 + H_C$ (ppm)	Temperatura derivada máx. (°C)	
			SSTP1	SSTP2
1	70,5	86,6	261,16	280,71
2	112	128,1	306,93	-
3	153,3	169,4	337,14	-
4	93,7	109,8	289,30	304,07

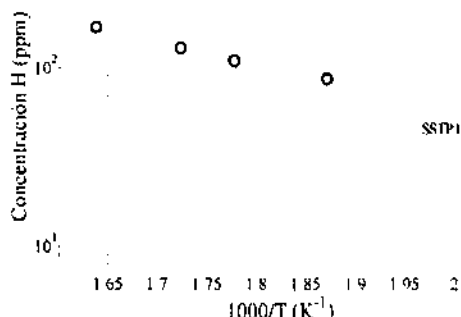
Tabla 7.4. Parámetros de las ecuaciones de solubilidad calculados por un ajuste lineal con el método de los cuadrados mínimos.

Material	SSTP1			SSTP2		
	Q (kJ/mol)	A (ppm)	R^2	Q (kJ/mol)	A (ppm)	R^2
III – 380/24	23,89	18495,82	0,99	-	-	-
III – 500/168	19,36	6697,57	0,96	24,71	17958,16	0,96

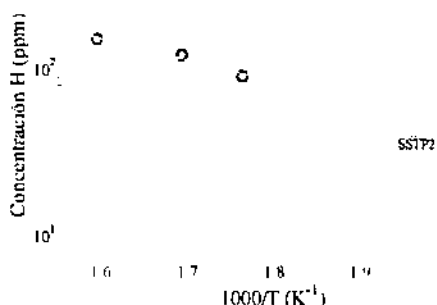
La curva SSTP2 para el material III-380/24 no pudo ser determinada por la imposibilidad de determinar la temperatura de la máxima derivada. En la Figura 7.3 se muestran las curvas de solubilidad obtenidas experimentalmente para el material III en las dos condiciones de tratamientos térmicos.



a. Material III - 500/168 - SSTP1



c. Material III - 380/24 - SSTP1



b. Material III - 500/168 - SSTP2

Figura 7.3. Curvas de solubilidad de hidrógeno medidas para dos estados del material III.

La comparación del efecto de los tratamientos térmicos sobre la solubilidad se muestra en la Figura 7.4, donde no se observa una tendencia clara como sí encontraron otros autores para el caso de la disolución [31]. Aunque los valores obtenidos quedan dentro del rango de mediciones hechas por otros autores (Ver Capítulo 3), para dilucidar el comportamiento de la solubilidad con los tratamientos térmicos, en la precipitación, deberían medirse más puntos en cada una de las condiciones y mejorar la determinación del hidrógeno.

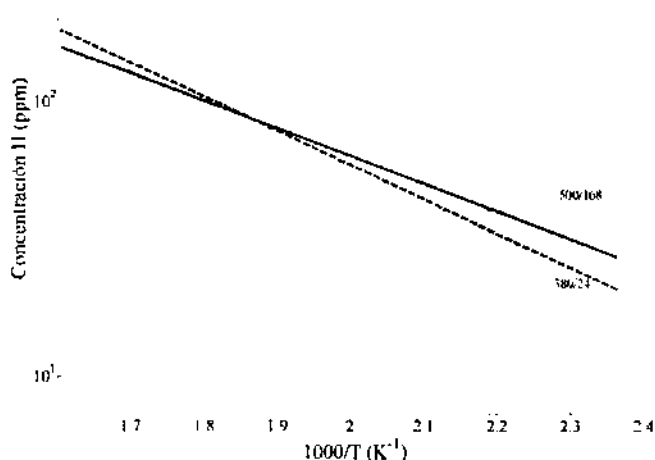


Figura 7.4. Comparación de las curvas de solubilidad SSTP1 para el material III en los dos estados de tratamientos térmicos aplicados.

Tensión de Fluencia

Otro de los parámetros que influyen sobre la velocidad de RDH es la tensión de fluencia de la aleación. Se hicieron mediciones, en la dirección transversal de los tubos, sobre probetas de tracción uniaxial como las de la Figura 6.13, para los materiales II y III, este último con diferentes tratamientos térmicos. Todos los ensayos que se muestran en la Tabla 7.5 se realizaron a temperatura ambiente.

Tabla 7.5 Mediciones de Tensión de Fluencia en la dirección transversal de los tubos.

Probeta	Tensión de Fluencia σ_f (MPa)		
	MATERIAL II	MATERIAL III	MATERIAL III - 500/168
1	612,5	853	728
2	703,7	831	667
3	684,3	863	674
Promedio	666,9 $\pm$ 48	849 $\pm$ 16,4	689,7 $\pm$ 33,4

A partir de los valores promedios de las mediciones se construyeron funciones de la temperatura utilizando la tendencia encontrada por otros autores para una aleación equivalente [53]. Las funciones que describen la variación de la tensión de fluencia con la temperatura se muestran en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6. Tensión de fluencia de la aleación Zr-2,5Nb medida en la dirección transversal de los tubos de Zr-2,5Nb en función de la temperatura.

Material	Tensión de Fluencia σ_f (MPa)
II	962,9 - 1,026T(K)
III	1149,6 - 1,026T(K)
III 380/168	1089,8 - 1,026T(K) [†]
III 430/168	1056,4 - 1,026T(K) [†]
III 500/168	990,6 - 1,026T(K)

[†] Valores extrapolados.

Con las mediciones hechas para el material III, con y sin tratamiento térmico, se construyeron las curvas de tensión de fluencia en función de la temperatura para valores de tratamientos térmicos de temperaturas intermedias, 380 y 430 °C. En el método utilizado se considera una

variación lineal de la tensión de fluencia, con el porcentaje de transformación relativa de la fase β según la Tabla 7.1.

Tiempos de Incubación

Se observaron tiempos de incubación más largos (ver Tabla 7.7), solamente en los ciclos que comenzaron desde la entalla mecanizada ($\sim 65 \mu\text{m}$), en el material III. Esto se debe a que el radio de la entalla roma es mayor que en una fisura por fatiga y por lo tanto el campo de tensiones es menor, haciendo que la fuerza impulsora de la difusión del hidrógeno también disminuya. En la Figura 7.5 se muestran los tiempos de incubación en función de la tensión de fluencia del material que ha sido modificada por los tratamientos térmicos. Se observa que los tiempos se separan de acuerdo a las temperaturas de los tratamientos térmicos y que aumentan a medida que aumenta dicha temperatura debido a que la fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno debida a la componente de las tensiones mecánicas es menor cuanto menor es la tensión de fluencia.

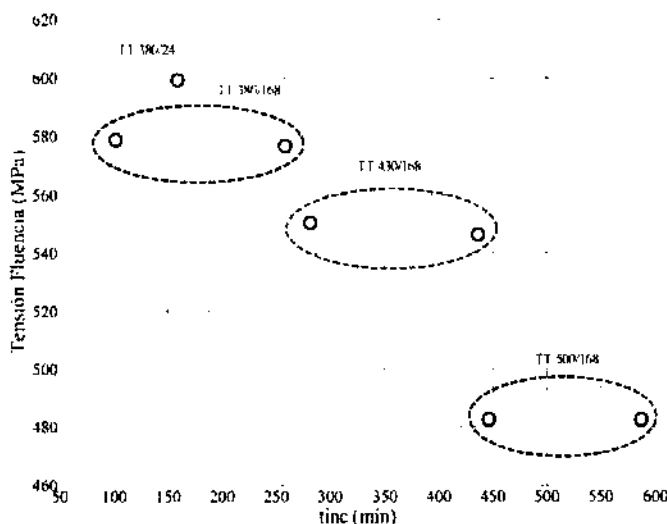


Figura 7.5. Tiempos de incubación del material III partiendo de una entalla roma en función de la tensión de fluencia.

En el resto de los materiales y en los ciclos sucesivos del material III no se encontró una diferencia apreciable en los tiempos de incubación.

Longitud de las Estrías

Sobre las superficies de fractura se midieron, a través de microscopía óptica y/o electrónica de barrido (MEB), la longitud de las estrías. En la Tabla 7.7 se listan los valores promedios de al

menos diez estrías obtenidos para cada ensayo. En la Figura 7.6 se muestra una superficie de fractura típica donde se midieron las estrías.

Tabla 7.7. Longitud de estrías medidas sobre la superficie de fractura.

Ensayo	Trat.Térmico (°C/h)	Temperatura ensayo (C°)	K_I (MPa.m ^{1/2}) (inicial)	t_{inc} (mln)	l_c estrías (µm)
MATERIAL I					
I.1	380/24	220	13,63	6,08	11,70
I.2	380/24	245	13,48	5,39	13,29
I.3	380/168	195	13,48	15,84	9,59
I.4	380/168	225	15,02	-	12,20
I.5	380/168	221	14,90	2,93	11,88
MATERIAL II					
II.1	380/168	260	15,07	5,43	-
II.2.a	380/168	259	14,99	2,02	23,85
II.2.b	380/168	232	13,25	59,51	18,10
II.3.a	380/168	220	15,37	11,56	20,85
II.3.b	380/168	200	15,90	-	15,90
II.3.c	380/168	180	16,32	-	14,65
MATERIAL III					
III.1.p	380/24	217	*	-	13,43
III.1.a	380/24	255	16,49	21,30	18,57
III.1.b	380/24	235	15,90	15,12	17,12
III.2.p	500/168	222	*	586,80	-
III.2.a	500/168	253	14,84	-	26,18
III.2.b	500/168	235	15,64	37,04	22,19
III.3.p	380/168	225	*	102,00	12,61
III.3.a	380/168	256	21,9	35,83	19,72
III.3.b	380/168	240	27,16	-	13,82
III.4.p	430/168	224	*	436,13	13,87
III.4.a	430/168	255	15,41	37,95	20,15
III.4.b	430/168	240	16,42	7,48	18,05
III.5.p	430/168	220	*	281,38	15,88
III.5.a	430/168	257	15,77	12,44	22,60
III.5.b	430/168	240	16,42	4,33	18,23
III.6.p	500/168	222	*	446,17	21,46
III.6.a	500/168	258	15,54	16,01	26,20
III.6.b	500/168	238	16,56	12,37	21,81
III.6.c	500/168	248	16,12	23,59	25,04
III.7.p	380/168	227	*	258,02	15,63
III.7.a	380/168	249	16,45	36,00	18,75
III.7.b	380/168	234	15,63	8,46	16,30
III.8.p	380/24	215	*	159,00	13,71
III.8.a	380/24	249	18,48	10,12	16,00
III.8.b	380/24	239	15,46	49,66	-

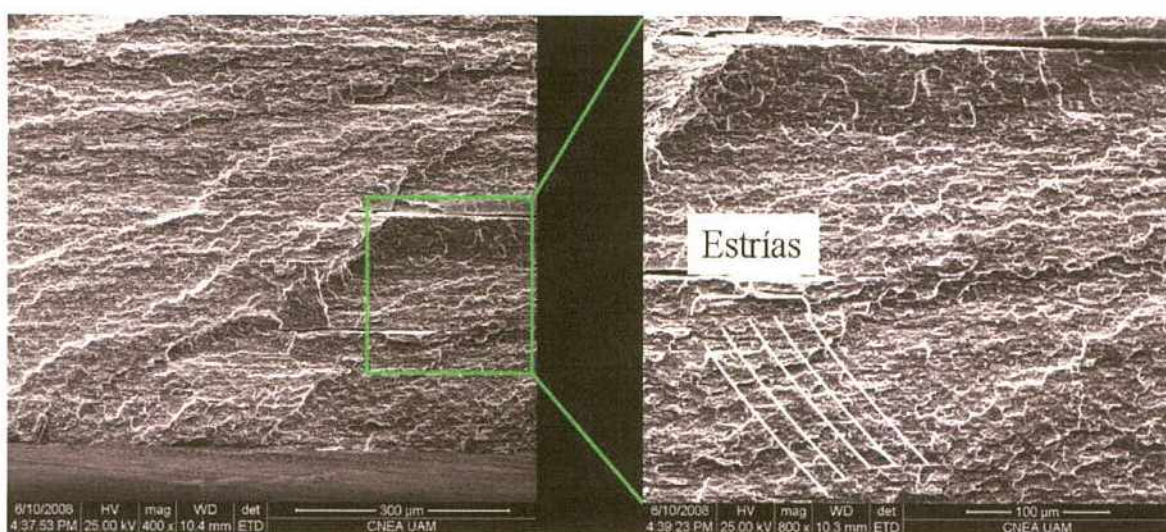
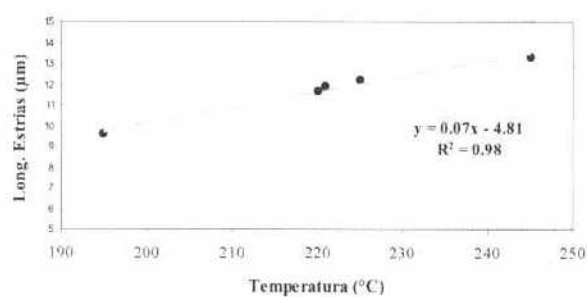


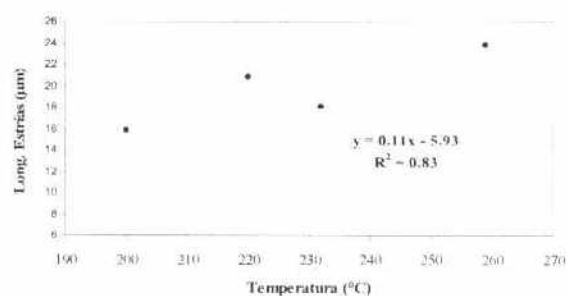
Figura 7.6. Estrías sobre una superficie de fractura (Probeta III.8). Imágenes de MEB.

En la Figura 7.7 se grafican las longitudes promedio de las estrías en cada material junto con un ajuste lineal por cuadrados mínimos. Se verifica un incremento con la temperatura. Para el material III, se agrupan los casos según el tratamiento térmico previo que hayan recibido en la Figura 7.8. Se observan dos grupos de puntos experimentales, uno que corresponde a los tratamientos de 380/24, 380/168 y 430/168 donde no se logra distinguirlos en función del tratamiento térmico, y los puntos correspondientes al tratamiento de 500/168 que sí se separan claramente del resto entre un 30 y un 50%. Debido a que los ensayos se realizaron aproximadamente con un mismo valor del factor de intensidad de tensiones K_I , y comparando a una misma temperatura de ensayo, la variable que afecta la longitud de las estrías es fundamentalmente la tensión de fluencia del material σ_y .

El aumento de la longitud de las estrías con los tratamientos térmicos, coincide con lo reportado por otros autores [64], y puede explicarse considerando que los tratamientos térmicos al modificar la tensión de fluencia de la matriz disminuyen la tensión aplicada sobre los hidruros, haciendo que estos deban alcanzar una longitud mayor antes de alcanzar las condiciones críticas de fractura [56].



a. Material I



b. Material II

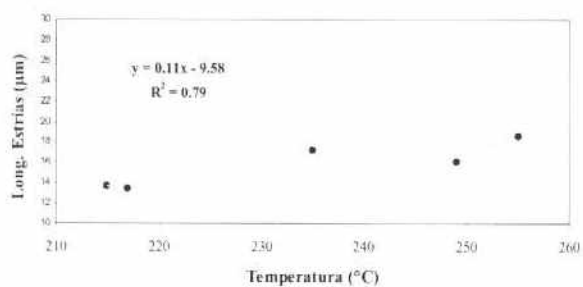
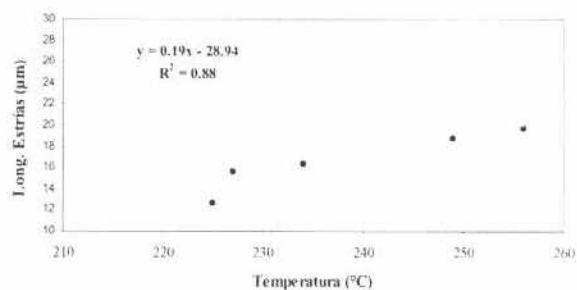
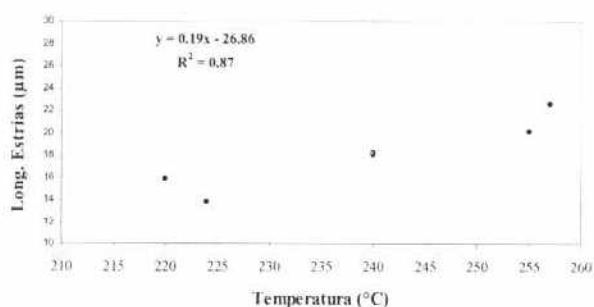
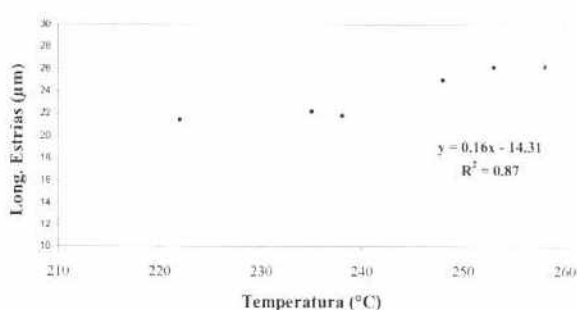
c. Material III – TT 380 $^{\circ}\text{C}$ / 24 hd. Material III – TT 380 $^{\circ}\text{C}$ / 168 he. Material III – TT 430 $^{\circ}\text{C}$ / 168 hf. Material III – TT 500 $^{\circ}\text{C}$ / 168 h

Figura 7.7. Longitud promedio de estrías en función de la temperatura de ensayo y del tratamiento térmico previo. Las líneas de puntos son los ajustes lineales utilizando el método de los cuadrados mínimos.

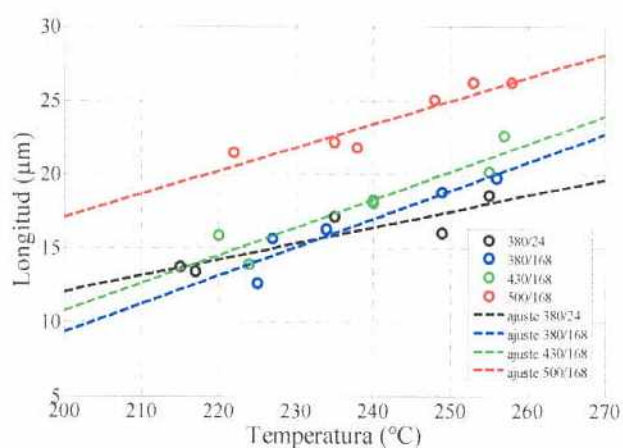


Figura 7.8. Longitud de las estrías para el Material III con distintos tratamientos térmicos en función de la temperatura.

Velocidad de Propagación de RDIH

En la Tabla 7.8 se muestran las mediciones del tiempo de cada ensayo t , la longitud de propagación de las fisuras l , la velocidad V_p de RDIH calculada como el cociente entre la distancia de propagación y el tiempo, los factores de intensidad de tensiones K_I al comienzo y al final de cada ensayo y el parámetro de cuentas acumuladas de las señales emisión acústica en el tiempo dNc/dt .

Tabla 7.8. Resultados de Velocidad de Propagación por RDIH y parámetros de EA.

Ensayo	t (h)	l (mm)	K_I (MPa.m ^{1/2}) inicial	K_I (MPa.m ^{1/2}) final	V_p (m/s)	dNc/dt (cuentas/h)
MATERIAL I						
I.1	27,70	4,230	13,63	38,07	4,98E-08	8,12E+04
I.2	4,00	1,260	13,48	16,27	8,75E-08	1,52E+05
I.3	15,50	0,870	13,48	15,96	1,55E-08	1,45E+04
I.4	7,75	0,926	15,02	17,97	3,32E-08	2,85E+04
I.5	7,00	1,110	14,90	18,45	4,41E-08	7,02E+04
MATERIAL II						
II.1	3,88	0,660	15,07	17,06	4,74E-08	6,38E+04
II.2.a	3,50	0,737	14,99	17,24	5,85E-08	9,00+04
II.2.b	7,00	0,443	13,25	14,28	1,76E-08	2,14E+04
II.3.a	10,66	0,603	15,37	16,81	1,57E-08	1,59E+04
II.3.b	24,42	0,713	15,90	18,10	8,12E-09	4,02E+03
II.3.c	60,75	0,934	16,32	19,81	4,27E-09	1,33E+03
MATERIAL III						
III.1.p	23,81	0,820	*	25,62	9,54E-09	3,33E+03
III.1.a	4,66	1,090	16,49	19,83	6,52E-08	1,21E+05
III.1.b	8,00	1,070	15,90	19,33	3,85E-08	6,99E+04
III.2.p	14,89	0,511	*	28,37	9,53E-09	1,20E+04
III.2.a	6,20	0,435	14,84	19,76	1,95E-08	2,60E+04
III.2.b	16,13	0,848	15,64	18,20	1,46E-08	2,42E+04
III.3.p	22,61	2,129	*	38,44	2,62E-08	4,53E+04
III.3.a	7,63	1,778	21,9	31,40	6,48E-08	1,06E+05
III.3.b	14,75	2,414	27,16	56,27	4,55E-08	7,37E+04
III.4.p	10,64	0,730	*	20,20	1,91E-08	2,43E+04
III.4.a	6,78	1,270	15,41	18,48	5,20E-08	9,79E+04
III.4.b	14,63	1,676	16,42	22,12	3,18E-08	5,45E+04
III.5.p	17,67	0,959	*	21,67	1,51E-08	1,44E+04
III.5.a	6,65	1,094	15,77	19,01	4,57E-08	7,25E+04
III.5.b	16,93	1,712	16,42	23,33	2,81E-08	3,74E+04
III.6.p	21,31	0,820	*	20,60	1,07E-08	8,31E+03
III.6.a	7,48	0,962	15,54	18,26	3,57E-08	5,10E+04
III.6.b	16,91	1,273	16,56	21,13	2,09E-08	1,95E+04
III.6.c	7,94	0,833	16,12	19,41	2,92E-08	3,68E+04
III.7.p	19,62	1,848	*	24,70	2,62E-08	5,25E+03
III.7.a	5,02	0,843	16,45	19,27	4,66E-08	1,32E+04
III.7.b	14,44	1,856	15,63	23,91	3,57E-08	5,39E+03
III.8.p	21,18	1,381	*	23,60	1,81E-08	1,56E+03
III.8.a	6,75	1,351	18,48	25,43	5,56E-08	5,44E+03
III.8.b	4,77	0,601	15,46	18,84	3,50E-08	4,63E+03

* Ver Tabla 6.1

Exceptuando el parámetro de la emisión acústica, las demás mediciones se llevaron a cabo una vez finalizado el ensayo.

Las mediciones de emisión acústica se realizaron con una guía de ondas de Zr-2,5Nb, con una amplificación de 25 dB y un umbral de detección de 250 mV en el equipo parametrizador para todos los ensayos con excepción de los ensayos III.7 y III.8 que se realizaron con una guía más delgada de Zry y con una amplificación de 30 dB y un umbral entre 250 y 650 mV.

Como se describió cualitativamente en el Capítulo 4 la velocidad de RDIH tiene un comportamiento de tipo Arrhenius, Ec. 7-3, en el rango de temperaturas de funcionamiento de un reactor.

Ec. 7-3
$$V_p = Ae^{-Q_A/RT}$$

De los resultados obtenidos experimentalmente se muestran en la Tabla 7.9 los valores de los coeficientes *A* y *Q_A*, resultantes de un ajuste por cuadrados mínimos, donde *R*², en la tabla, es el coeficiente de correlación lineal de Pearson. El ensayo III.1.p por un problema en la determinación del tiempo de inicio se descarta esa medición para el cálculo de los parámetros *A* y *Q_A*.

Tabla 7.9. Parámetros de la ecuación de Arrhenius (Ec. 7-3) para los distintos tratamientos térmicos y materiales.

Ensayo	Trat.Térmico (°C/h)	Temperatura de ensayo (C°)	V_p (m/s)	A (m/s)	Q_4 (kJ/mol)	R^2
MATERIAL I						
I.1	380/24	220	4.98E-08	0,5400	67,44	0.89
I.2	380/24	245	8.75E-08			
I.3	380/168	195	1.55E-08			
I.4	380/168	225	3.32E-08			
I.5	380/168	221	4.41E-08			
MATERIAL II						
II.1	380/168	260	4.74E-08	0,0742	63,04	0.98
II.2.a	380/168	259	5.85E-08			
II.2.b	380/168	232	1.76E-08			
II.3.a	380/168	220	1.57E-08			
II.3.b	380/168	200	8.12E-09			
II.3.c	380/168	180	4.27E-09			
MATERIAL III						
III.1.p				0.3620	68.2097	0.97

III.1.a	380/24	255	6,52E-08			
III.1.b	380/24	235	3,73E-08			
III.8.p	380/24	215	1,81E-08			
III.8.a	380/24	249	5,56E-08			
III.8.b	380/24	239	3,50E-08			
III.3.p	380/168	225	2,62E-08			
III.3.a	380/168	256	6,48E-08			
III.3.b	380/168	240	4,55E-08	0,0830	61,99	0,91
III.7.p	380/168	227	2,62E-08			
III.7.a	380/168	249	4,66E-08			
III.7.b	380/168	234	3,57E-08			
III.4.p	430/168	224	1,91E-08			
III.4.a	430/168	255	5,20E-08			
III.4.b	430/168	240	3,18E-08	0,2270	67,55	0,97
III.5.p	430/168	220	1,51E-08			
III.5.a	430/168	257	4,57E-08			
III.5.b	430/168	240	2,81E-08			
III.6.p	500/168	222	1,07E-08			
III.6.a	500/168	258	3,57E-08			
III.6.b	500/168	238	2,09E-08			
III.6.c	500/168	248	2,92E-08	0,1842	68,70	0,84
III.2.p	500/168	222	9,53E-09			
III.2.a	500/168	253	1,95E-08			
III.2.b	500/168	235	1,46E-08			

En la Figura 7.9 se representan los datos de las velocidades de RDIH obtenidas experimentalmente para el material I y la recta de ajuste obtenida por cuadrados mínimos, mientras que en la Figura 7.10 están los resultados correspondientes al material II.

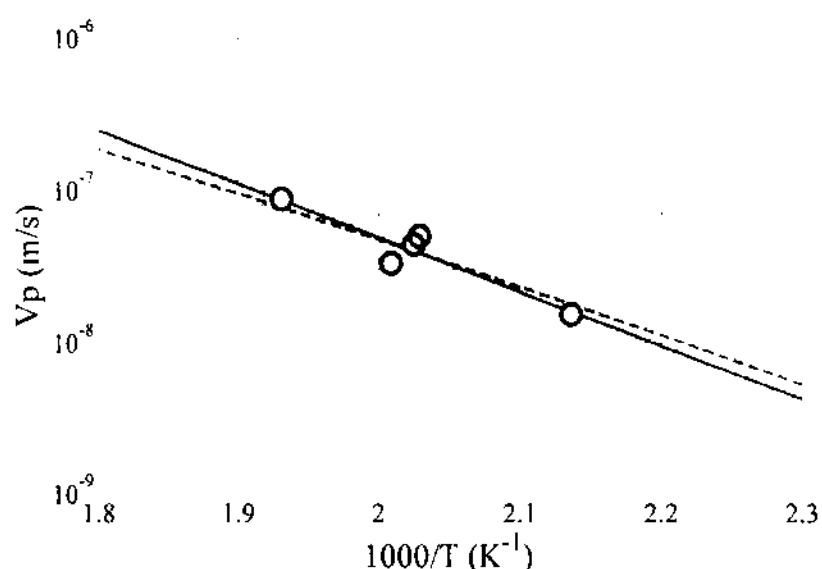


Figura 7.9. Resultados experimentales de la velocidad de RDIH para el Material I, junto con un ajuste de los datos por cuadrados mínimos (línea llena) y un ajuste teórico de acuerdo a los parámetros de la Tabla 7.10 (línea de trazos).

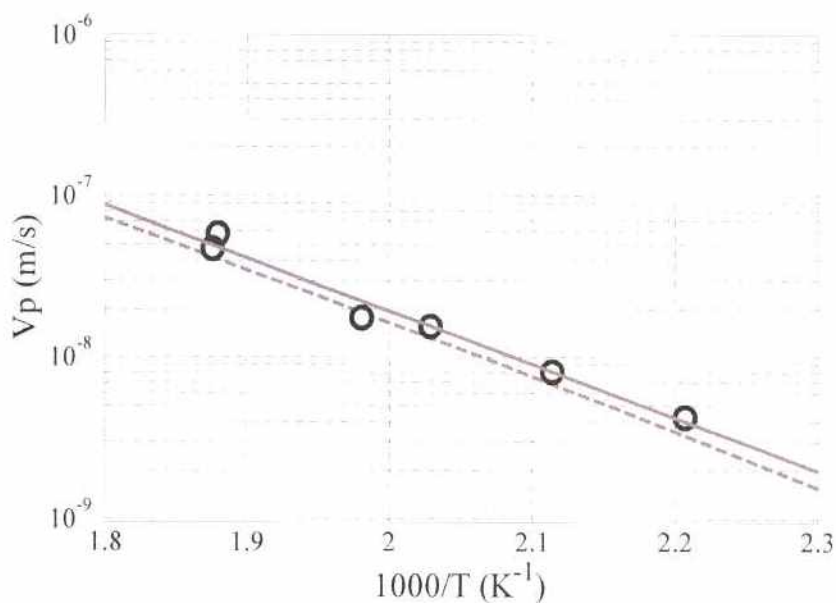
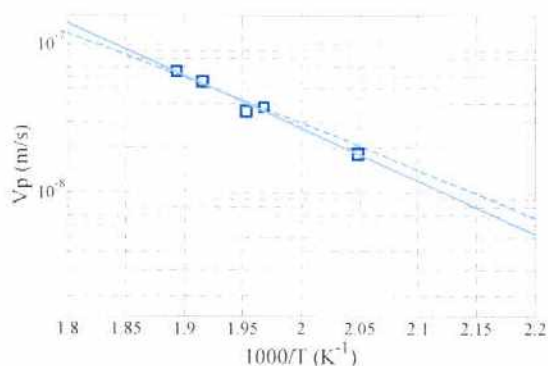
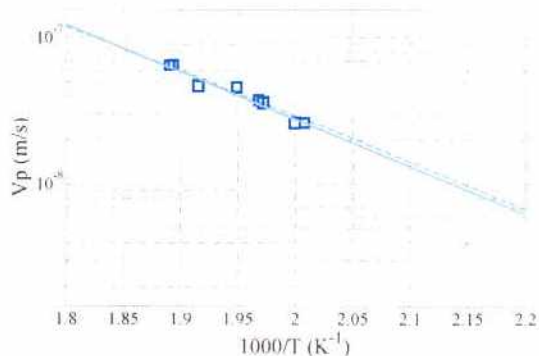


Figura 7.10. Resultados experimentales de la velocidad de RDIH para el Material II, junto con un ajuste de los datos por cuadrados mínimos (línea llena) y un ajuste teórico de acuerdo a los parámetros de la Tabla 7.10 (línea de trazos).

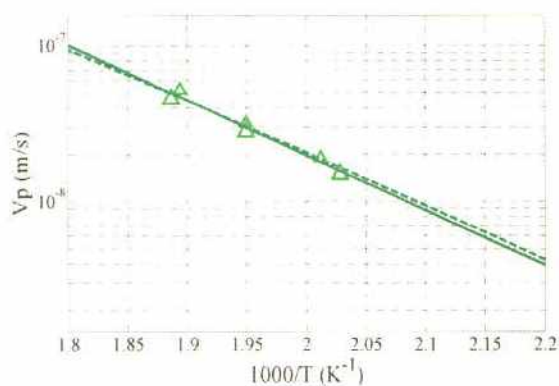
Los valores de V_p del material III con distintos tratamientos térmicos de envejecimiento se muestran en la Figura 7.11 correspondientes a las temperaturas de 380, 430 y 500°C. En el caso de la temperatura de 380°C se realizaron tratamientos con tiempos de 24 y 168 horas (1 y 7 días). En la Figura 7.12, se presentan conjuntamente los datos medidos para todos los tratamientos térmicos, en donde se observan tres tendencias de datos, resultando que para los tratamientos de 380/24 y 380/168 no se puede resolver la diferencia con respecto a la velocidad de RDIH ya que quedan contenidos dentro de una misma línea de tendencia.



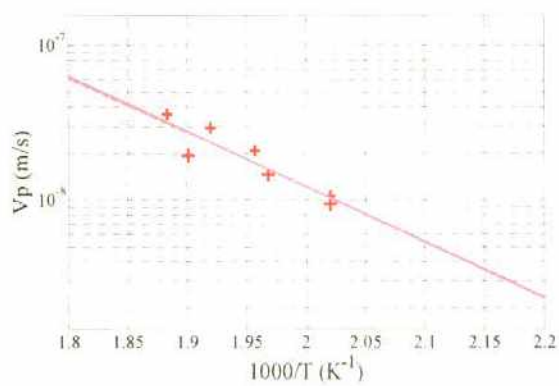
a. 380/24



b. 380/168



c. 430/168



d. 500/168

Figura 7.11. Resultados experimentales de la velocidad de RDIH para el Material III, junto con un ajuste de los datos por cuadrados mínimos (línea llena) y un ajuste teórico de acuerdo a los parámetros de la Tabla 7.10 (línea de trazos).

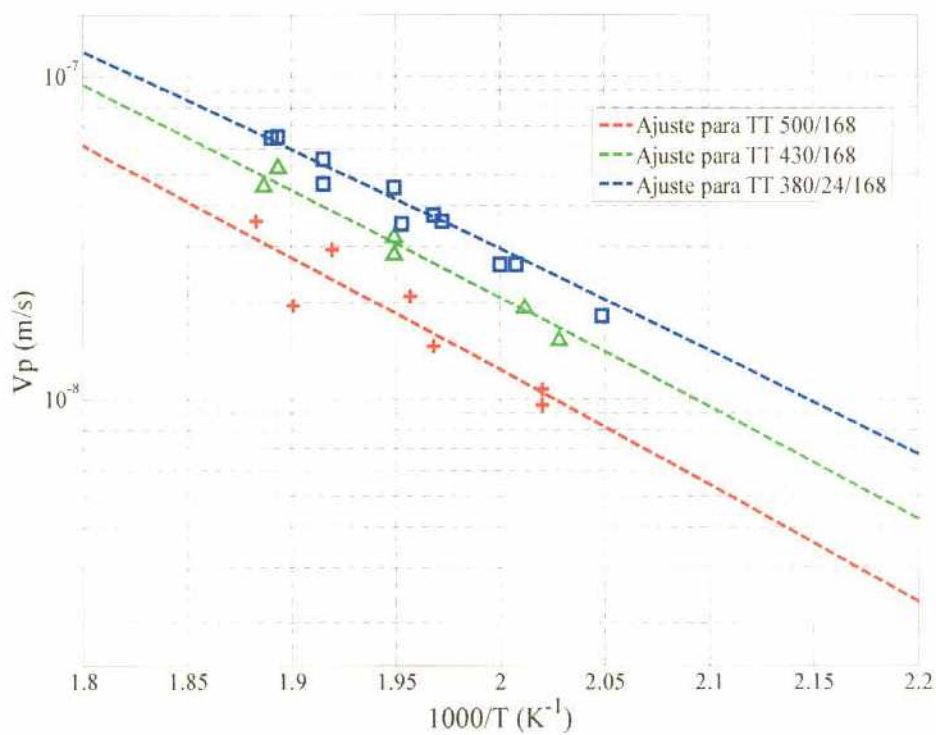


Figura 7.12. Resultados experimentales de la velocidad de RDIH para el Material III, junto con un ajuste teórico de acuerdo a los parámetros de la Tabla 7.10 (línea de trazos).

Modelo Teórico de RDIH

El modelo teórico expuesto en el Anexo A, si bien está basado en trabajos de otros autores [27, 71], ha sido modificado para disminuir los grados de libertad en la elección de los parámetros, siguiendo cálculos teóricos de dichos parámetros (l , L , t_h , r_m) [76]. De esta manera, los únicos parámetros que deben introducirse en el modelo pueden medirse experimentalmente, evitando la elección arbitraria de los mismos.

En la Tabla 7.10 se detallan las ecuaciones utilizadas para la solubilidad, la difusión de hidrógeno y la tensión de fluencia para cada material. El resultado del modelo se muestra con una línea de trazos junto con los puntos medidos de la velocidad de RDIH en la Figura 7.9 (material I), Figura 7.10 (material II) y Figura 7.11 (material III). Para los tres materiales se observa un muy buen ajuste del modelo a los datos experimentales.

Tabla 7.10. Parámetros utilizados para los ajustes del modelo teórico a los datos experimentales.

Material	Solubilidad		Difusión [42]		Tensión de Fluencia σ_f (MPa)
	$C_H = Ae^{(-Q/RT)}$ A (ppm)	Q (kJ/mol)	$D_H = D_0e^{(-Q_D/RT)}$ D_0 (cm ² /s)	Q_D (kJ/mol)	
I	$2,27 \times 10^3$	25.84 [27]	$2,4 \times 10^{-7}$	34.700	$1103.6 - 1,026T$ [53]
	$3,15 \times 10^4$	27.99 [27]			
II	$6,69 \times 10^3$	19,36	$3,5 \times 10^{-7}$	39,558	$962.9 - 1,026T$
	$17,95 \times 10^4$	24,71			
III-380/24-168			$1,4 \times 10^{-7}$	34,734	$1089.8 - 1,026T$
III-430/168	$6,69 \times 10^3$	19,36	$3,5 \times 10^{-7}$	39,558	$1056,4 - 1,026T$
III-500/168	$17,95 \times 10^4$	24,71	$5,2 \times 10^{-7}$	42,453	$990.6 - 1,026T$

Los datos de la Tabla 7.10 que corresponden al material I fueron extraídos de la literatura dado que no fueron medidos experimentalmente. Se eligieron los valores para materiales que tuvieran valores de velocidad similares [53] al material I de este trabajo. Los coeficientes de difusión no pudieron medirse para los materiales empleados, por consiguiente se tomaron valores de la literatura [42] eligiendo para cada caso el correspondiente a un tratamiento térmico y a un porcentaje de Nb en la fase β similar [104, 105].

La tensión de fluencia incide sobre la velocidad de RDIH a través de los campos de tensiones que se generan en la punta de la fisura cuando existe una carga aplicada. Cuanto mayor sea la tensión de fluencia, mayor serán los gradientes de tensiones y aumentará la fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno, haciendo aumentar la velocidad V_p .

La dificultad en la evaluación de estos parámetros (coeficiente de difusión del hidrógeno y la tensión de fluencia) está en que sus efectos no pueden estudiarse independientemente, ya que la aplicación de un tratamiento térmico para cortar los caminos de difusión rápidos de la fase β cambia simultáneamente la tensión de fluencia del material.

Para evaluar el peso que cada uno de ellos tiene sobre la V_p , y dado el buen ajuste del modelo a los datos experimentales, en la Figura 7.13 se muestran las curvas calculadas teóricamente para dos casos correspondientes al material III, donde se observan la combinación de los coeficientes de difusión y de tensión de fluencia para los casos extremos. Se ve que el mayor desplazamiento de la recta de ajuste respecto de los datos experimentales de la muestra tratada a 380/168 se produce cuando se emplea el coeficiente de difusión de 500/168 y no la tensión de fluencia correspondiente a 500/168 y viceversa. De donde parece evidente que el coeficiente de difusión es el parámetro de mayor peso en la velocidad de propagación.

Los tratamientos térmicos que modifican al coeficiente de difusión del hidrógeno producen también una disminución en la tensión de fluencia lo cual incide sobre la velocidad de RDIH, por lo que es difícil discernir cuál de las variables es la de mayor peso. La tensión de fluencia actúa a través de los campos de tensiones que se generan en la punta de la fisura cuando existe una carga aplicada. Cuanto menor sea la tensión de fluencia, menor serán los gradientes de tensiones y disminuirá la fuerza impulsora para la difusión de hidrógeno, haciendo disminuir la velocidad. Algunos trabajos atribuyen mayor efecto a la tensión de fluencia que al cambio en el coeficiente de difusión.

Otro de los parámetros del modelo que podrían afectar la velocidad es la solubilidad de hidrógeno en la aleación. Como se demostró en la Figura 7.4, la solubilidad de la aleación no cambia de manera apreciable para el material III con y sin tratamiento térmico. A partir de este resultado experimental se utiliza una única curva de solubilidad para el mismo material sin importar los tratamientos térmicos a los que haya sido sometido.

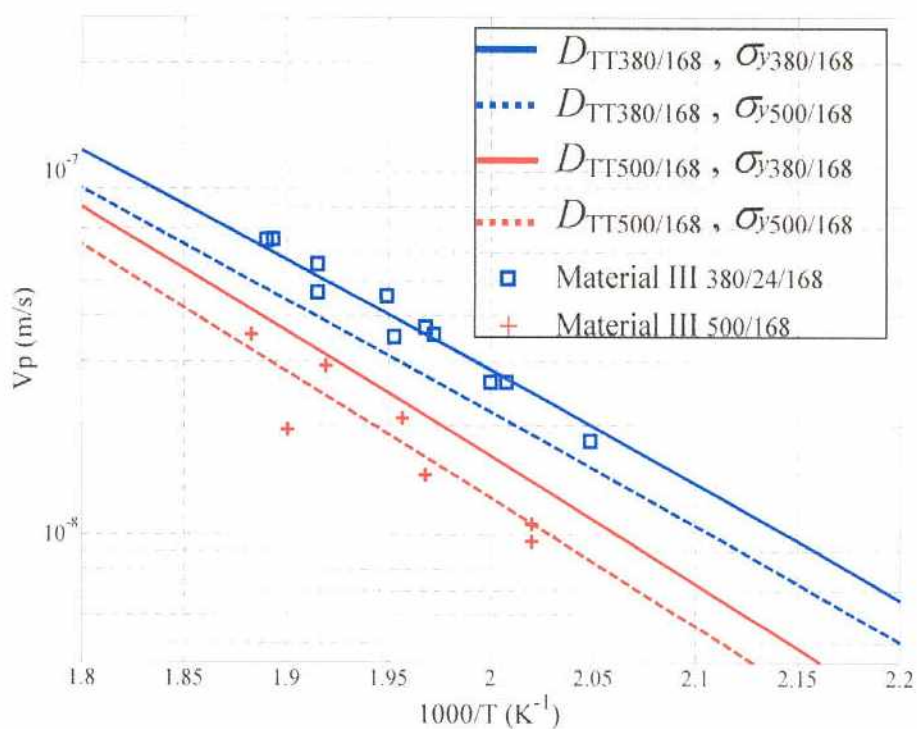


Figura 7.13. Evaluación de las curvas de velocidad de RDIH calculadas a partir del modelo teórico, utilizando los valores extremos de los parámetros D_H y σ_y del material III.

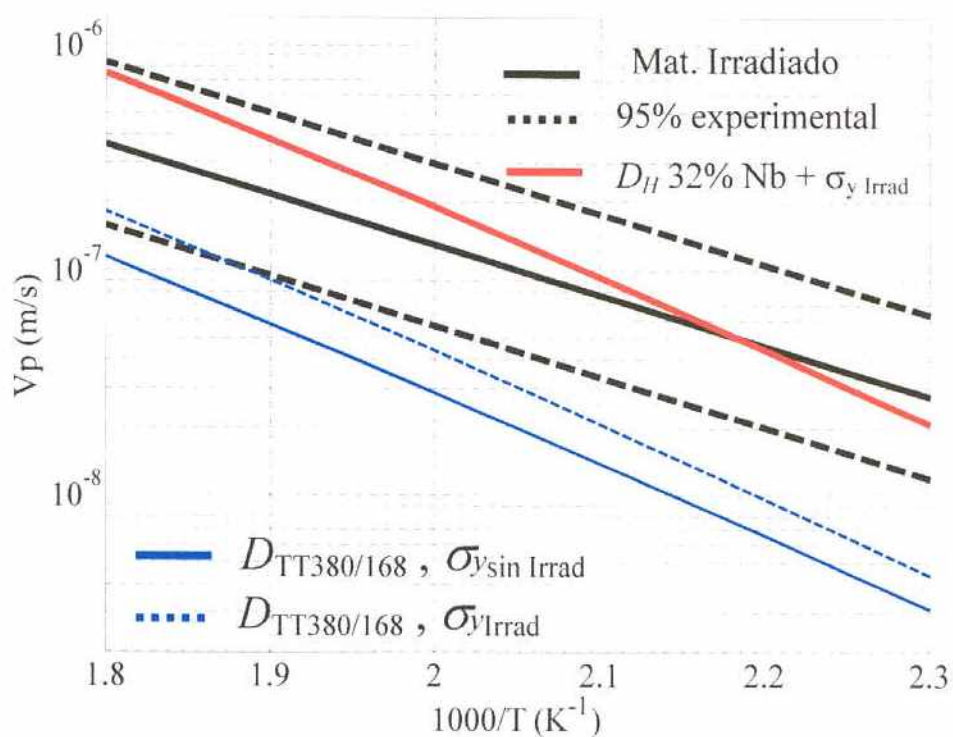


Figura 7.14. Evaluación del modelo teórico con material irradiado [65].

La mayor utilidad del modelo teórico sería la capacidad de predecir la V_p para un material en servicio. En este caso es necesario conocer como afecta la irradiación a los parámetros que se utilizan para el ajuste teórico. En la literatura abierta existen datos sobre los valores de la tensión de fluencia del material, la velocidad de RDIH y el contenido de Nb en la fase β en función de la dosis de irradiación [70]. Utilizando el modelo en estas condiciones, como se muestra en la Figura 7.14, con la tensión de fluencia para material irradiado las curvas calculadas quedan lejos de los valores medidos experimentalmente [65] (curva azul de puntos en la Figura 7.14). Como se concluye del análisis de la aplicación del modelo en la Figura 7.13, el coeficiente de difusión de hidrógeno es el parámetro que mayor influencia tiene sobre la modificación de la V_p , por lo tanto sería necesario conocer este valor para aplicar los resultados del modelo a los datos experimentales de material irradiado. Debido a que no existen o no están publicados los valores del coeficiente de difusión de hidrógeno para el material irradiado se obtiene a través de una extrapolación, utilizando los coeficientes de difusión del material sin irradiar y su correspondiente porcentaje de Nb en la fase β . El porcentaje de Nb para la fase β con la irradiación [70] es de alrededor de 32% para dosis elevadas. Con este valor de Nb se puede conocer luego de la extrapolación un valor del coeficiente de difusión de hidrógeno en la aleación que correspondería al del material irradiado. Utilizando el efecto de la tensión de fluencia combinado con el coeficiente de difusión obtenido por la extrapolación se llega al resultado de la curva roja de V_p de la Figura 7.14, donde se observa que los valores calculados quedan dentro de la zona de variación de las mediciones experimentales para el material irradiado, que confirma nuevamente que coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación es más importante que la tensión de fluencia. Cabe aclarar que esta es una primera aproximación utilizando las variables más importantes; una refinación del modelo necesitaría del conocimiento de los valores de los otros parámetros afectados por la irradiación.

Tabla 7.11. Comparación de las energías de activación de la RDIH entre los datos experimentales y las calculadas por el modelo. Expresadas en kJ/mol.

Material	Solubilidad		Difusión [42]	Energía de interacción ⁵		Energía de Activación		
	$C_H = Ae^{(-Q/RT)}$		$D_H = D_0e^{(-Q_D/RT)}$					
	Q	Q		$-W_{int}(r)$		$Q + Q_D + W_{int}(r)$		
	TSSP1	TSSP2		Q_D	I	L	I, L	Media
I	25,84 [27]		34,70	4,25		64,79		67,44
		27,99 [27]			0,77	63,46	64,13	

II	19,36	24,71	39,56	3,22	0,58	62,14	63,49	63,04
						64,84		
III-380/168	19,36	24,71	34,73	4,15	0,75	58,24	59,22	61,99
						60,19		
III-430/168	19,36	24,71	39,56	3,9	0,7	62,82	63,89	67,55
						64,96		
III-500/168	19,36	24,71	42,45	3,4	0,62	65,21	66,50	68,70
						67,77		

^s Valores calculados a 250 °C

En general [64, 106] se compara el valor de Q_d de la ecuación de Arrhenius del ajuste de los valores de V_p experimentales con la suma de las energías de activación de la solubilidad y la difusión, consideradas como la energía de activación para la RDIIH. A partir de la ecuación A-8 se ve que a la suma de las energías de activación para la solubilidad y la difusión se debe agregar el término de la energía de interacción W (Ver Anexo A). En la Tabla 7.11 se muestran los valores calculados de las energías de activación en la región cercana a la punta de la fisura $r = l$ y en la zona alejada $r = L$, con los cuales se construye el valor de la energía de activación como el promedio entre ambos valores. Se observa para todos los materiales una buena coincidencia entre los valores medidos y los calculados, considerando las simplificaciones intrínsecas del modelo y los errores propios de las mediciones experimentales. Esto puede considerarse como otra comprobación sobre la validez del modelo.

Análisis de Emisión Acústica

De los parámetros típicos de las señales de emisión acústica se ha utilizado el número de cuentas porque guarda una relación directa con la energía de la señal $N \propto E$ (ver Capítulo 5). Se calcularon las pendientes de las cuentas acumuladas en el tiempo y luego se correlacionaron con las velocidades de RDIIH medidas. En la Tabla 7.12 se resumen los valores de la correlación obtenida para cada uno de los materiales que a su vez se muestran en la Figura 7.15. Entre estos valores no se encuentran los ensayos realizados con la guía de ondas delgada de Zry (ensayos III.7 y III.8), debido a que como ya se mencionó, los cambios en la configuración del sistema, cambia las condiciones de detección y debe calibrarse en cada caso.

Tabla 7.12. Relación entre la velocidad de RDIH y la pendiente de las cuentas acumuladas de EA.

Material	TT (°C/h)	Pendiente (m/cuentas)	Coef. Correlación lineal R ²
I	380/168	5x10 ⁸	0,99
II	380/168	4x10 ⁸	0,99
III	380/24	6x10 ⁸	0,98
III	380/168	4x10 ⁸	0,95
III	430/168	5x10 ⁸	0,95
III	500/168	3x10 ⁸	0,91
Promedio	-	4,5x10 ⁸	0,95

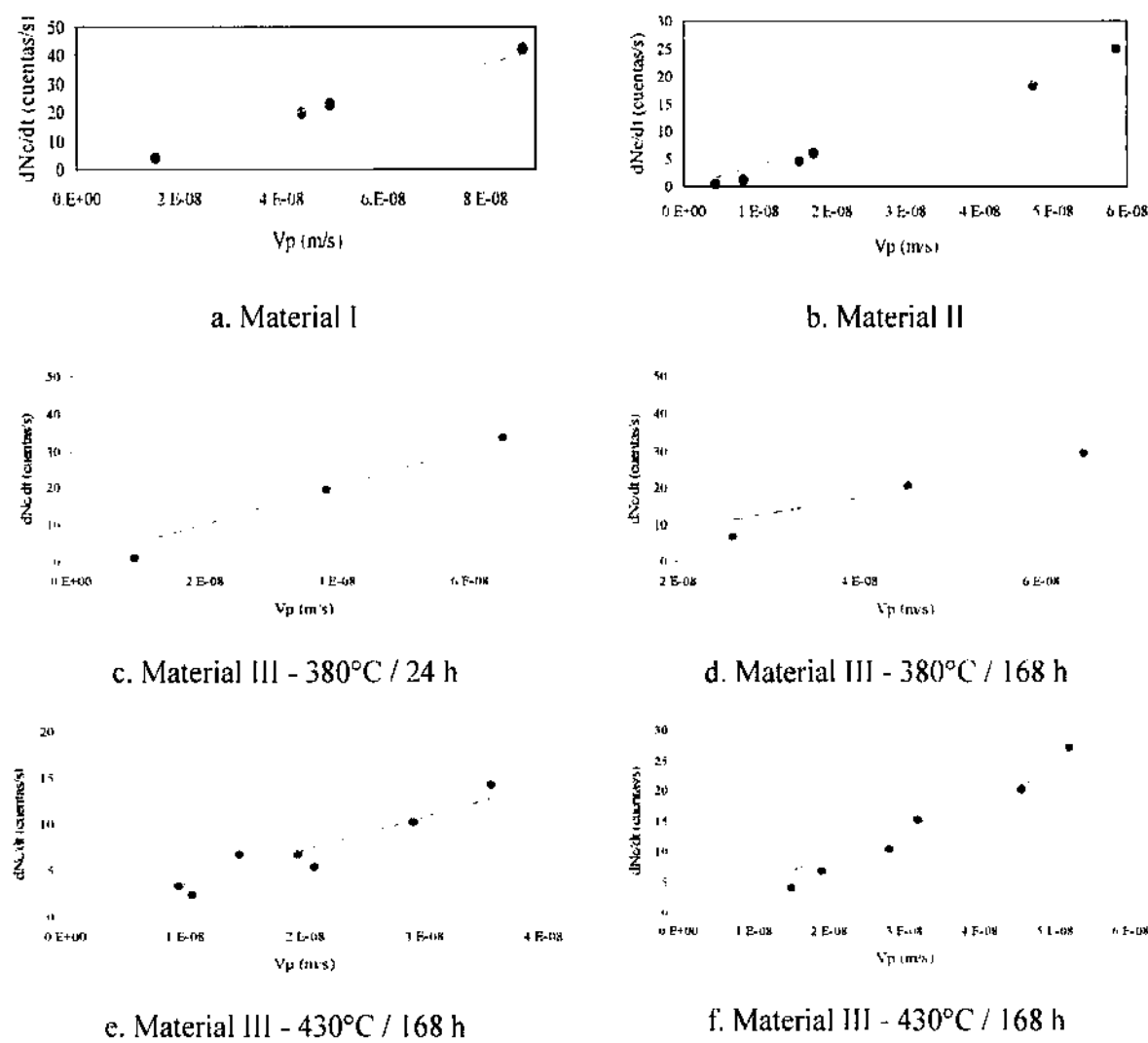


Figura 7.15. Relación lineal entre la velocidad de RDIH y la variación temporal de las cuentas acumuladas.

Los resultados muestran que la correlación lineal entre la pendiente de las cuentas acumuladas y la velocidad de RDIH es similar para los tres materiales, e inclusive para el material III con los diferentes tratamientos de envejecimiento. Este efecto se verifica agrupando todos los datos, como en la Figura 7.16 resultando una relación lineal en la Ec. 7-4 con un coeficiente de correlación mayor a 0,95.

Ec. 7-4
$$\frac{dN_c}{dt} = 4,5 \times 10^8 V_p \text{ o } V_p = 2,22 \times 10^{-9} \frac{dN_c}{dt}$$

Esta ecuación se puede utilizar como herramienta no destructiva para evaluar la velocidad de avance de un fisura por RDIH en "tiempo real" durante un ensayo.

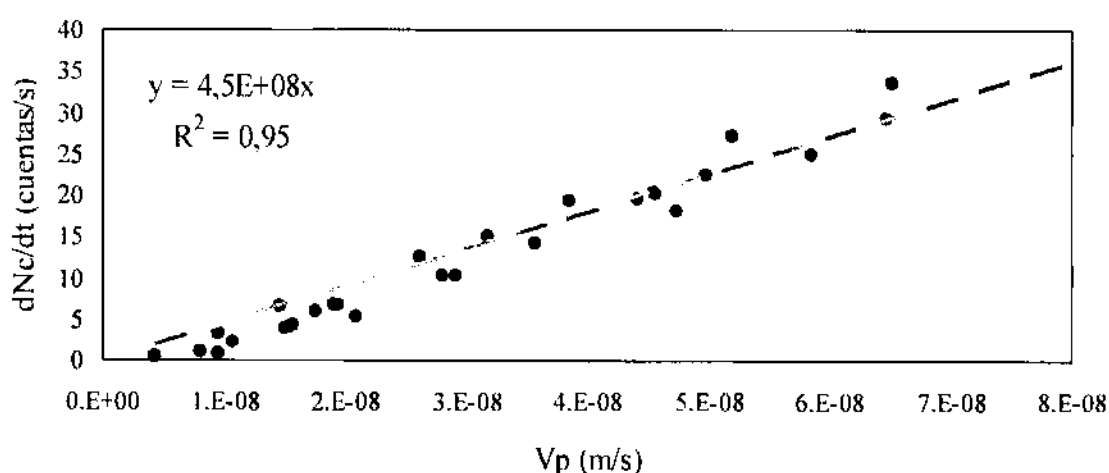


Figura 7.16. Relación lineal entre la velocidad de RDIH y la variación temporal de las cuentas acumuladas utilizando los tres materiales. En línea discontinua se muestra el ajuste a los datos experimentales.

A partir de la Ec. 7-4, junto con la equivalencia entre el número de cuentas y la energía, se demuestra una relación directa entre la energía medida y el área fracturada por RDIH. Haciendo el cociente del número de cuentas totales con el tiempo t del ensayo y considerando a la velocidad de RDIH, V_p , como la longitud de propagación L sobre el tiempo del ensayo t , dado que el espesor B de propagación en las probetas es constante, se llega finalmente a la relación de la Ec. 7-6.

Ec. 7-5
$$\frac{E}{t} \propto \frac{N}{t} \propto \frac{L}{t} \propto \frac{L \cdot B}{t} \propto \frac{A}{t}$$

En las condiciones medidas durante los ensayos, el área fracturada determina la cantidad de energía liberada, independientemente de las condiciones metalúrgicas de las probetas.

Fractura de hidruros

El número de señales de emisión acústica generadas durante un ensayo de RDIH se ha propuesto en una correlación unívoca con el número de estriaciones presentes en la superficie de fractura [59, 107]. Sin embargo, hay evidencias [108] de que el número de señales generadas durante un ensayo típico de RDIH son superiores al número de estriaciones formadas, y esto puede deberse a la complejidad de la fractura dentro de las mismas estriaciones [60].

Los datos de este trabajo están de acuerdo con la hipótesis de un proceso de fractura complejo, en donde se registran más señales que las que corresponderían a las estrias formadas. En la Figura 7.17 se muestran los histogramas de los tiempos entre los eventos registrados experimentalmente y el tiempo crítico calculado teóricamente para la fractura de un hidruro para los ensayos del material II (se repite en los demás materiales). El tiempo se calculó como el cociente de la longitud crítica l_c , Ec. A. 10, sobre la velocidad V_p , Ec. A. 15, y se muestra en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13. Tiempos críticos calculados teóricamente para la formación de una estría.

Temperatura (°C)	259	232	220	200	180
Tiempo crítico (s)	611	1040	1271	1977	3267

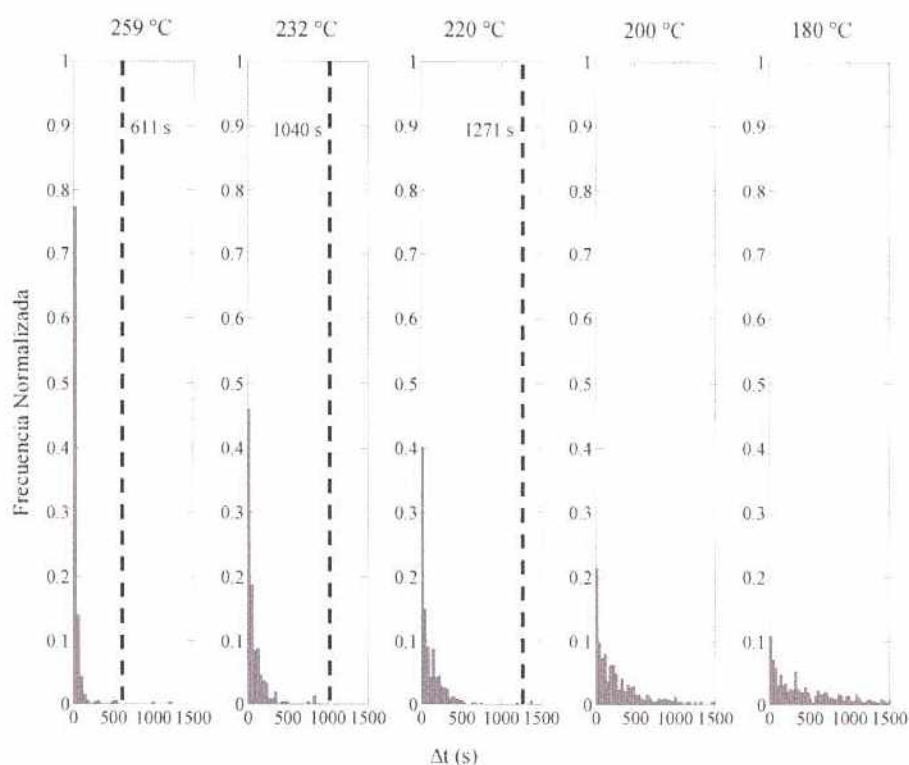


Figura 7.17. Histogramas de tiempos entre eventos en función de la temperatura (material II). Las líneas de puntos indican los tiempos críticos de fractura calculados teóricamente.

El histograma representa el número de eventos separados entre sí un intervalo de tiempo $\Delta t = 40$ s. De la Figura 7.17 se observa que la mayoría de las fracturas ocurren más rápidamente que el tiempo que le tomaría a un hidruro llegar a su longitud crítica, sugiriendo que considerar una única fractura, o señal, cuando se alcanza la longitud crítica es una simplificación importante.

8 CONCLUSIONES

Sobre los ensayos experimentales de Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH) realizados con tres diferentes materiales provenientes de tubos de Zr-2.5Nb, se concluye:

- Experimentalmente se comprobó que aquellos materiales con tratamientos térmicos de mayor temperatura presentan un mayor contenido de Nb en la fase β y una menor velocidad de RDIH. Este resultado se adjudica a la transformación de la fase β y a la interrupción de los caminos continuos de difusión.
- La implementación del modelo teórico, modificado a partir del modelo de otros autores, para el cálculo de las velocidades de RDIH, evita la elección arbitraria de algunos de los parámetros necesarios. Se verificó que con los resultados experimentales de la velocidad de RDIH correspondientes a los materiales de este trabajo, las predicciones del modelo presentaron un muy buen ajuste, cuando se emplearon los valores de tensión de fluencia y coeficientes de difusión acordes al grado de transformación de la fase β .
- Se verificó que el coeficiente de difusión tiene un peso determinante sobre la velocidad de propagación V_p , aún mayor que el correspondiente a la tensión de fluencia, la cual no alcanza por sí misma para explicar el incremento en la velocidad.
- Para la predicción de la velocidad en material irradiado, mediante estos modelos, no basta con el conocimiento de la tensión de fluencia; se hace imprescindible la determinación del coeficiente de difusión para dosis equivalentes a las recibidas por el material en servicio. Se encontró que se puede estimar el coeficiente de difusión utilizando una extrapolación de coeficientes conocidos de material sin irradiar en función del porcentaje de Nb de la fase β .
- Se verificó que la energía de activación para la RDIH es una suma de las energías de activación para la difusión, la solubilidad y la interacción de los hidruros con el campo de tensiones.

- El tiempo de incubación se incrementó con la disminución del campo de tensiones generado por el defecto concentrador, ya sea porque disminuyó la tensión de fluencia o porque aumentó el radio de curvatura del defecto.
 - Las estrías presentes sobre las superficies de fractura de las probetas muestran un incremento en su longitud con la temperatura del ensayo y con la temperatura de los tratamientos térmicos a los que haya sido sometido previamente el material. Estos dos efectos se atribuyen a una disminución de la tensión de fluencia, para valores de K_I constantes, haciendo que los hidruros deban alcanzar una longitud mayor antes de alcanzar las condiciones críticas de fractura.
 - Se encontró una única correlación lineal entre la pendiente de las cuentas acumuladas y la velocidad de RDIII para los tres materiales estudiados, inclusive para el mismo material con diferentes tratamientos de envejecimiento. Esta relación lineal permite utilizar un parámetro de las señales de Emisión Acústica (EA) como herramienta no destructiva para evaluar la velocidad de avance de una fisura por RDIII en "tiempo real" durante un ensayo. Este efecto responde a que la energía acústica liberada es proporcional al área fracturada, en el rango de las temperaturas ensayadas.
 - El número de señales de EA detectadas durante los ensayos de RDIII es superior al número de estriaciones presentes en la superficie de fractura. No se encontró una correlación unívoca como la propuesta por otros autores, por lo cual se sustenta la hipótesis de un proceso de fractura complejo.
-

A. ANEXO MODELO TEÓRICO DE RDII

En este anexo se presentan los detalles de la solución analítica de la Ec. 4-5, que se transcribe debajo, del modelo de RDII presentado.

$$\text{Ec. 4-5} \quad J_H = - \frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left\{ \nabla C_H - \frac{C_H}{RT} \nabla W \right\}$$

Considerando solamente la dependencia radial del problema se llega a la Ec. A. 1.

$$\text{Ec. A. 1} \quad J_H(r) = - \frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left\{ \frac{dC_H(r)}{dr} - \frac{C_H}{RT} \frac{dW(r)}{dr} \right\}$$

en donde:

J_H : flujo de hidrógeno en el cilindro $r = l$ (átomo H/m²s).

D_H : coeficiente de difusión de hidrógeno en α -Zr (m²/s).

C_H : fracción atómica de hidrógeno en α -Zr (átomo H/átomo Zr).

Ω_{Zr} : volumen atómico del circonio (m³/átomo Zr).

R : constante universal de los gases (J/mol.K).

T : temperatura (K).

$$W = V_H \left(\frac{\sigma_H}{3} + \frac{\sigma_H^2}{2E} \right) \text{ (suma sobre índices repetidos)}$$

El término W representa la energía de interacción de la especie difundente con el campo de tensiones local. El término $\sigma_H/3$ es la presión hidrostática $p(r)$ que multiplicada por V_H - el volumen molar del hidrógeno en el Zr - resulta el trabajo hecho por las fuerzas externas al modificarse el volumen de la matriz por el cambio de concentración de hidrógeno. Por otro lado, el segundo término representa la contribución de la energía de deformación debido al cambio de concentración anterior. Debido a ser un efecto de segundo orden, el segundo término suele despreciarse, quedando la energía de interacción:

$$W = p(r)V_H$$

La aplicación de la segunda Ley de Fick, establece la relación entre la velocidad de acumulación de hidrógeno con el gradiente del flujo como se muestra en la Ec. A. 2.

$$\text{Ec. A. 2} \quad \frac{dC_H(r)}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d(rJ_H(r))}{dr}$$

Considerando el estado estacionario, la ecuación anterior queda:

$$\frac{dC_H(r)}{dt} = 0$$

y utilizando la Ec. A. 1 se llega a la Ec. A. 3.

$$\text{Ec. A. 3} \quad \frac{\Omega_Z c_1}{r D_H} = \frac{dC_H(r)}{dr} - \frac{C_H}{RT} \frac{dW(r)}{dr}$$

Esta es una ecuación diferencial de primer orden del tipo $g(r) y_r = f_1(r) y + f_0(r)$, cuya solución es $y = C_1 e^F + e^F \int e^{-F} \frac{f_0(r)}{g(r)} dr$, en donde $F(r) = \int \frac{f_1(r)}{g(r)} dr$. De la ecuación anterior se tiene:

$$y_r = \frac{dC_H(r)}{dr}, \quad g(r) = 1, \quad f_1(r) = \frac{1}{RT} \frac{dW(r)}{dr}, \quad f_0(r) = \frac{c_1 \Omega_Z}{r D_H}$$

cuya solución finalmente es:

$$\text{Ec. A. 4} \quad C_H(r) = \exp\left[\frac{W(r)}{RT}\right] \left\{ c_2 + \frac{\Omega_Z c_1}{D_H} \int_r^1 \exp\left[-\frac{W(r)}{RT}\right] dr \right\}$$

donde c_1 y c_2 son constantes. Es necesario conocer concentraciones $C_H(r)$ en dos posiciones diferentes para despejar dichas constantes c_1 y c_2 . De la Ec. A. 1 y la Ec. A. 3 se obtiene una expresión para el flujo $J(r) = -c_1/r$. Evaluando la concentración de hidrógeno en las posiciones l y L se obtiene:

$$\text{Ec. A. 5} \quad J(r) = -\frac{D_H}{A \Omega_Z r} \left\{ C_H(L) \exp\left[-\frac{W(L)}{RT}\right] - C_H(l) \exp\left[-\frac{W(l)}{RT}\right] \right\}$$

$$A = \int_r^1 \exp\left[-\frac{W(r)}{RT}\right] dr$$

Siendo, l la distancia desde la punta de la fisura hasta la punta del hidruro precipitado en el estado crítico de fractura, y L , la distancia desde la punta de la fisura hasta una posición donde el efecto de la tensión por el concentrador se reduce al 1% respecto del valor en la zona del radio plástico [109].

Finalmente, la velocidad de avance de la fisura se calcula considerando que el flujo de átomos de hidrógeno que ingresa en la región delimitada por el radio $r = l$, Ec. A. 6, precipitará en el hidruro existente.

$$\text{Ec. A. 6} \quad \frac{dn}{dt} = -2\pi l J_H(l)$$

Dada la densidad de hidrógeno en el hidruro, junto con la ecuación Ec. A. 6 es posible calcular la velocidad de avance de la fisura V_p . La densidad atómica del hidruro N_H dada en átomo de Zr por m^3 y la relación atómica x entre átomos de H y átomos de Zr definen la densidad de H en el hidruro. La velocidad de crecimiento se calcula en la dirección de avance de la fisura (axial en la Figura 4.10), con un espesor de hidruro t_h .

$$\text{Ec. A. 7} \quad V = \frac{1}{x t_h N_H} \frac{dn}{dt}$$

Reemplazando en la Ec. A. 7, queda la expresión para la velocidad de RDH en la dirección axial.

$$\text{Ec. A. 8} \quad V_p = \frac{2\pi D_H}{A x t_h \Omega_{Zr} N_H} \left\{ C_H(L) \exp\left[-\frac{W(L)}{RT}\right] - C_H(l) \exp\left[-\frac{W(l)}{RT}\right] \right\}$$

Los valores de l y L se calculan según [76] como $l = r_m + l_c$ y $L = 20r_p$, donde r_m es la ubicación de la máxima tensión desde la punta de la fisura, l_c es la longitud crítica del hidruro y r_p es el radio plástico generado alrededor de la punta de la fisura (Ver Ec. A. 9 a Ec. A. 11). El espesor del hidruro se calcula según la Ec. A. 12 dado por [76].

$$\text{Ec. A. 9} \quad r_n = \frac{(1-2\nu)^2}{6\pi} \left(\frac{K_{H'}^\delta}{\sigma_1} \right)^2 (\mu m)$$

$$\text{Ec. A. 10} \quad l_i = \frac{(1-2\nu)^2}{6\pi} \left(\frac{K_{H'}^\alpha - K_i}{K_i - K^\delta} \right) \left(\frac{K_i}{\sigma_1} \right)^2 (\mu m)$$

$$\text{Ec. A. 11} \quad r_p = \frac{(1-2\nu)^2}{2\pi} \left(\frac{K_i}{\sigma_1} \right)^2 (\mu m)$$

$$\text{Ec. A. 12} \quad l_h = \frac{2K_i^\delta (1-\nu^2)(1-2\nu)[4\sigma_1 - 3(1-2\nu)\sigma_{fh}]}{9E\varepsilon_1\sigma_1^2} (\mu m)$$

en donde,

$$\nu = 0,436 - 4,8 \times 10^{-4}(T-273) \text{ Coeficiente de Poisson [27].}$$

$$K_i = 15 \text{ (MPa.m}^{1/2}\text{)}, \text{ factor de intensificación de tensiones (calculado para probeta CCT).}$$

$$K_{H'}^\delta = 5,35 \text{ (MPa.m}^{1/2}\text{)}, \text{ factor de intensificación de tensiones crítico para hidruros delta [76].}$$

$$K_{H'}^\alpha = 45 \text{ (MPa.m}^{1/2}\text{)}, \text{ factor de intensificación de tensiones crítico para la fase } \alpha\text{-Zr [76].}$$

$$\sigma_{fh} = 650,84 - 0,09096T, \text{ (MPa), tensión de fractura de un hidruro de Zr [94].}$$

$$E = 95,9 - 0,0574(T-273) \text{ (GPa), módulo elástico [27].}$$

$$\varepsilon_1 : \text{Deformación del hidruro libre de tensiones. Para material anisotrópico}$$

$$\varepsilon_1 = 0,0458 + 0,0262 f_f \quad [110]$$

$$f_T = 0,62. \text{ Fracción de granos de } \alpha\text{-Zr cuyas normales a los planos basales } \{0001\} \text{ están en la dirección circunferencial.}$$

La solubilidad de hidrógeno en la aleación C_H en un campo de tensiones externas está dada por la Ec. A. 13.

Ec. A. 13

$$C_H(r) = C^* \exp\left[\frac{W_{im}(r)}{RT}\right] \exp[p(r)V_H]$$

donde

C_H^* : Solubilidad sólida terminal de H en la aleación. $i = n$ (nucleación)

, g (crecimiento), d (disolución).

$W_{im}(r) = -V_{ind}\sigma_{ij}e_{ij}$, energía de interacción total por mol de H del hidruro sometido a tensiones externas (suma sobre los índices repetidos $i, j = 1, 2, 3$).

σ_{ij} : Tensión externa aplicada en condiciones de deformación plana [27] (Ver Figura 4.10)

En I $\sigma_{11} = 3.35 \sigma_1$, $\sigma_{22} = 2.08 \sigma_1$, $\sigma_{33} = 2.71 \sigma_1$

En L $\sigma_{11} = \sigma_{22} = K_1 / \sqrt{2\pi L}$ y $\sigma_{33} = 2\nu K_1 / \sqrt{2\pi L}$

e_{ij} : Deformaciones por la precipitación del hidruro (libre de tensiones) [21]

En I $e'_{22} = e'_{33} = 0.0458$, $e'_{11} = 0.072$

En L $e'_{11} = e'_{33} = 0.0458$, $e'_{22} = 0.072$

En la punta de la fisura, la normal a la placa de hidruro es paralela a la dirección circunferencial del tubo de presión y a la dirección de la tensión aplicada. Mientras que en la posición L la normal a la placa de los hidruros es paralela a la dirección radial del tubo.

$V_H = 16.7 \times 10^{-7}$ (m³/mol). Volumen molar del hidrógeno. [111]

$V_{ind} = 16.3 \times 10^{-6}$ (m³/mol H). Volumen de hidruro por mol de H [21]

Reemplazando la expresión de la solubilidad sólida terminal dada por la Ec. A. 13 evaluada en las posiciones I y L , en la Ec. A. 8, se llega a una expresión para la velocidad de RDH.

$$\text{Ec. A. 14} \quad V_p = \frac{2 \pi D_H}{A x t_h \Omega_{\text{gr}} N_H} \left\{ C''_H(L) \exp \left[\frac{W_m(L)}{RT} \right] - C''_H(l) \exp \left[\frac{W_m(l)}{RT} \right] \right\}$$

en donde se define $E(L) = C''_H(L) \exp \left[\frac{W_m(L)}{RT} \right]$ como el término de la solubilidad afectado por

las tensiones externas más alejado de la punta de la fisura, y a $E(l) = C''_H(l) \exp \left[\frac{W_m(l)}{RT} \right]$ como

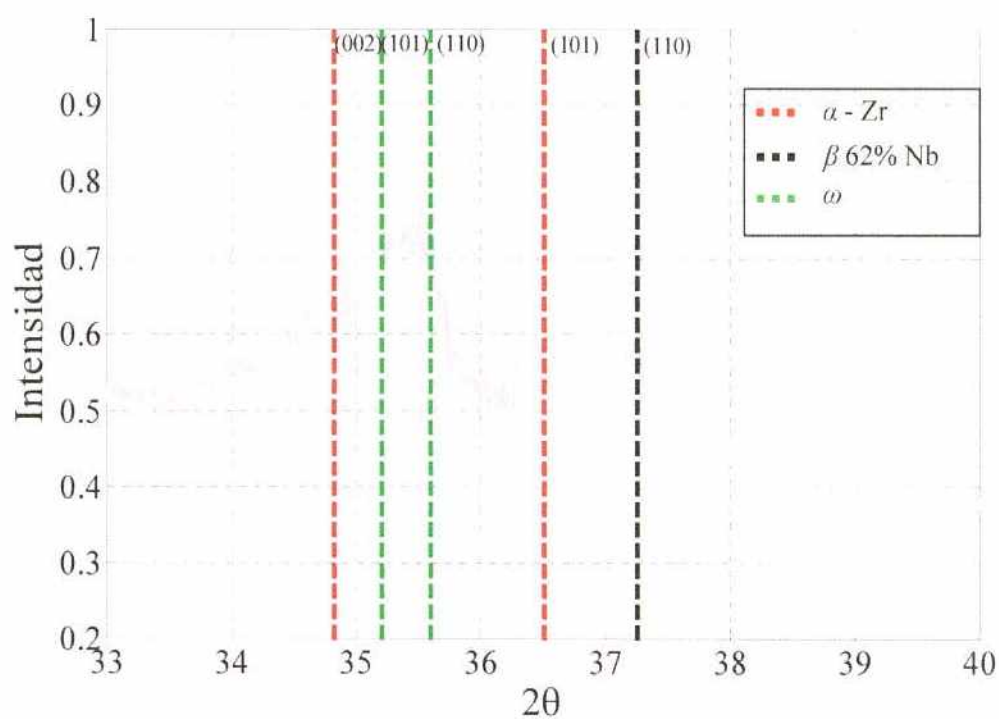
la solubilidad afectada por las tensiones en la región de radio l . Con estas definiciones la Ec.

A. 15 determina la velocidad de propagación de una fisura por RDIH.

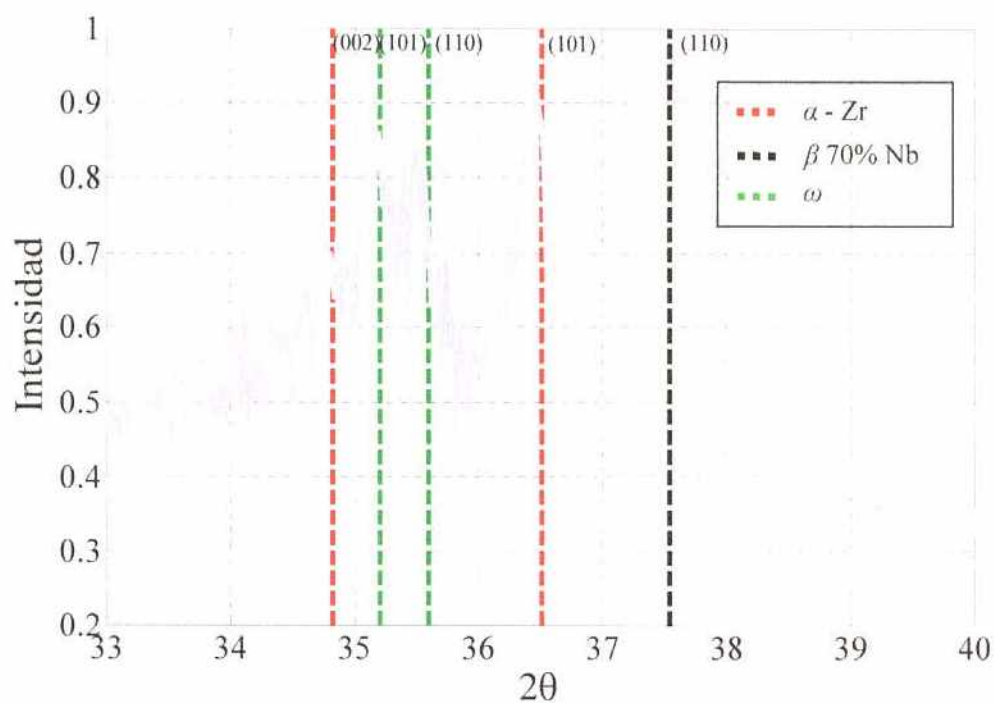
$$\text{Ec. A. 15} \quad V_p = \frac{2 \pi D_H}{A x t_h \Omega_{\text{gr}} N_H} \{ E(L) - E(l) \}$$

La Tabla 7.10 presenta los datos experimentales de las variables que se utilizan para ajustar el modelo a los materiales ensayados.

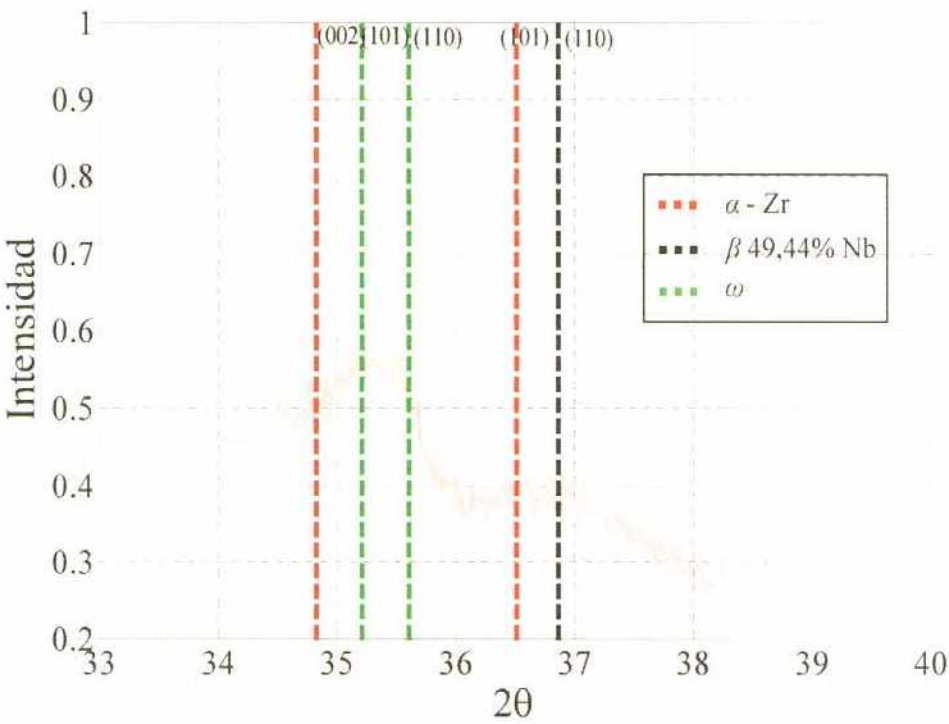
B. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X



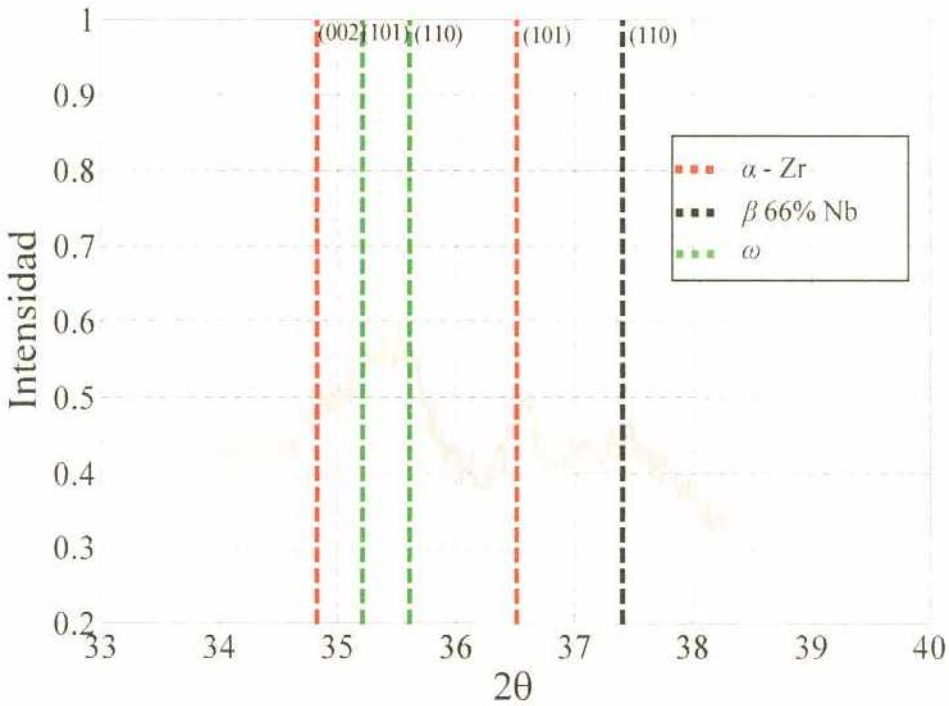
Difractograma del Material I



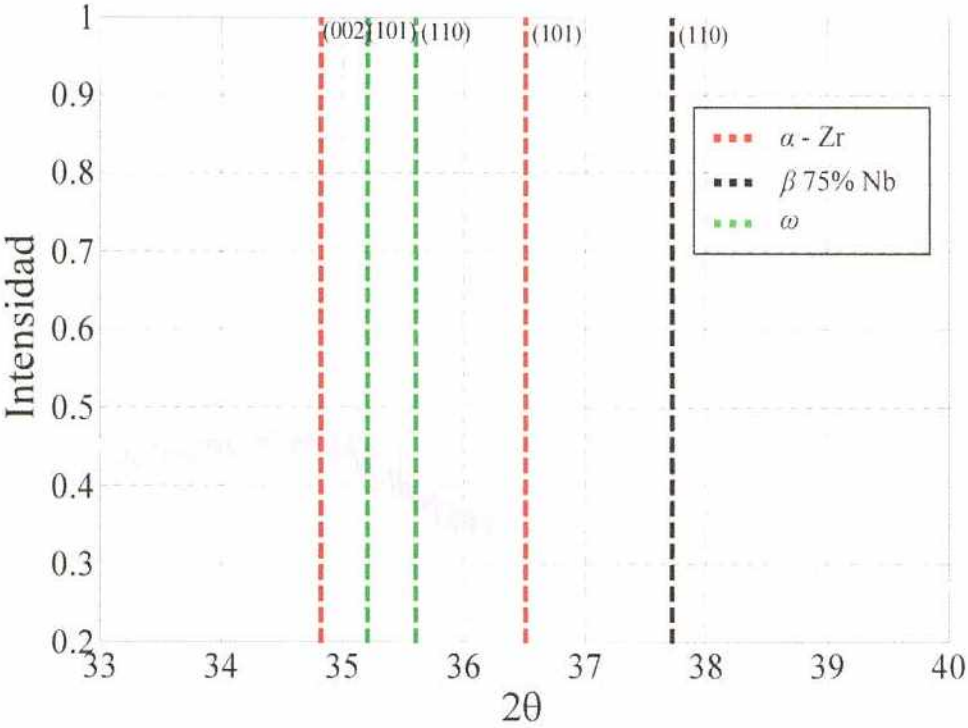
Difractograma del Material II



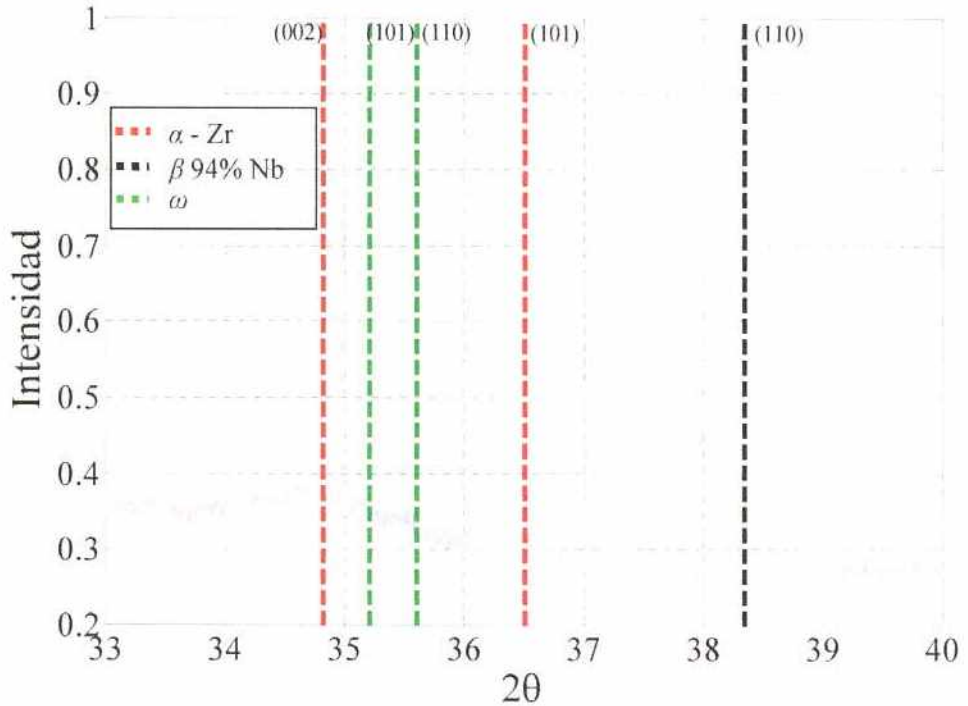
Difractograma del Material III sin Tratamiento Térmico



Difractograma del Material III – 380/168



Difractograma del Material III – 430/168



Difractograma del Material III – 500/168

Parámetros Medidos:

Fuente: Cu-K α i $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$

Fase α -Zr ($P6_3/mmc$)

h	k	l	2 θ (°)	a_α (Å)	Intensidad (%)
0	0	2	34,82	2,5740	25,29
1	0	1	36,51	2,4590	100,00

Fase ω ($P6/mmm$)

h	k	l	2 θ (°)	a_ω (Å)	Intensidad (%)
1	0	1	35,21	2,5466	91,59
1	1	0	35,60	2,5195	100,00

Fase β ($Im\bar{3}m$) – hkl: (110) – Intensidad 100%

Material	2 θ (°)	a_β (Å)	Δa (Å)
I	37,26	2,4112	7,5E-4
II	37,54	2,3935	6,1E-4
III- sin TT	36,86	2,4359	6,4E-3
III-380/168	37,40	2,4020	1,3E-3
III-430/168	37,72	2,3829	7,3E-4
III-500/168	38,34	2,3454	2,5E-4

Estimación del error en la determinación de la posición del pico:

Considerando la relación entre los espaciados interplanares d y el ángulo de difracción θ :
 $2d \sin\theta = \lambda$, como la longitud de onda de la radiación λ es constante, la propagación de errores resulta:

$$2\Delta d \sin\theta + 2d\Delta\theta \cos\theta = 0$$

que se puede escribir como

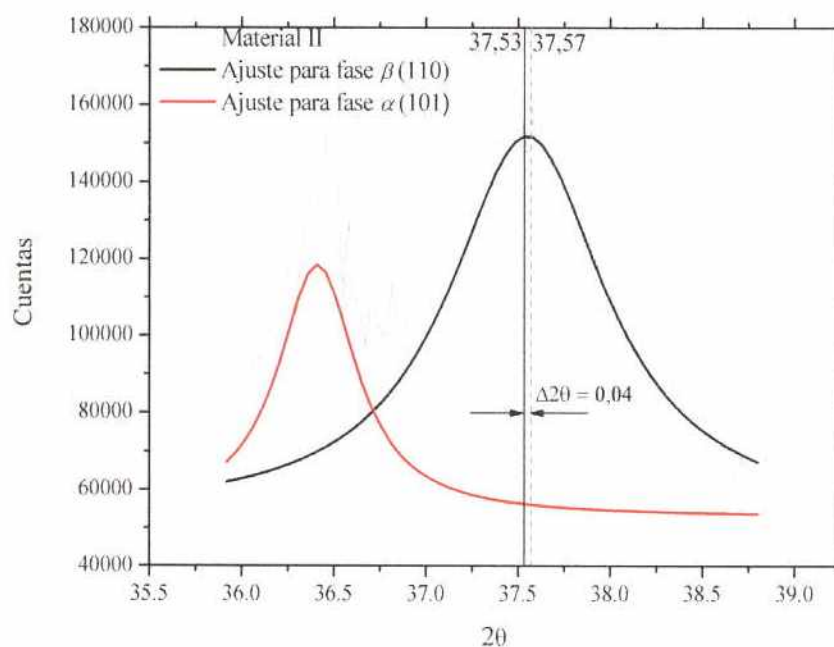
$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{1}{2} \Delta 2\theta \cot\theta$$

Además, para una estructura bcc, como es el caso de la fase β , la relación entre d y el parámetro de red a es:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \text{ y su error: } \Delta d = \frac{\Delta a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

de aquí podemos despejar el error Δa , que se lista junto con los valores de a_β de la fase β .

El valor $\Delta 2\theta$ se midió como la diferencia entre el valor del pico de la fase β del diagrama de difracción experimental y el valor máximo del pico utilizando un ajuste de tipo Lorentziano. En la figura siguiente se muestra un ejemplo de la medición para el material II.



De los valores de los errores obtenidos se observa que los parámetros de red estimados a partir de las mediciones de las posiciones de los picos de fase β son confiables hasta la milésima parte, lo que asegura una clara diferenciación entre los tratamientos térmicos que recibieron los materiales.

TRABAJO FUTURO

En base a los resultados y análisis de este trabajo se plantean como líneas de futuras investigaciones los siguientes puntos:

- Medir el coeficiente de Difusión del Hidrógeno en material de tubos de presión Zr-2.5Nb con distintos tratamientos térmicos para aumentar la base de datos y permitir una mejor validación del modelo teórico.
 - Medir la solubilidad del hidrógeno en la aleación de los tubos de presión con diferentes tratamientos térmicos, en calentamiento y enfriamiento, para profundizar los estudios sobre las tensiones que dan origen a la bistéresis.
 - Evaluar el efecto de la irradiación sobre la solubilidad y la difusión del hidrógeno en el material
 - Optimizar los parámetros del método de disolución anódica (composición de la solución, corriente, tensión, lavado).
 - Modelizar la RDIH con métodos numéricos que permitan mayor flexibilidad en la resolución de las ecuaciones acopladas.
-

PUBLICACIONES

Durante la realización de esta tesis se presentaron los siguientes trabajos:

Revistas Internacionales con Referato

Mieza J. I., Vigna G. L., Chomik E. and Domizzi G. - **“Delayed Hydride Cracking Velocity in Zr-2.5Nb: Detection by Acoustic Emission and Theoretical Model Testing”** – J. Mat. Science - Volumen 43, Número 14 / julio de 2008. DOI: 10.1007/s10853-008-2723-x.

Anales de Congresos

Mieza J. I., Domizzi G. y Vigna G. L. - **“Rotura Diferida Inducida Por Hidruros En Tubos De Presión De Zr-2,5Nb: Aplicación de Emisión Acústica”** – XXXV Reunión anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN 2008 – Buenos Aires - 10 al 14 de Noviembre de 2008.

Mieza J. I., Domizzi G. y Vigna G. L. - **“Rotura Diferida Inducida Por Hidruros En Tubos De Presión De Zr-2,5Nb”** – XXXIV Reunión anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN 2007 – Buenos Aires - 19 al 23 de Noviembre de 2007.

Mieza J. I., Domizzi G. y Vigna G. L. - **“Señales de Emisión Acústica como Proceso Puntual de Renovación”** - XII RPIC, *Reunión de Trabajo en Procesamiento de la Información y Control* – Río Gallegos - 16 al 18 de Octubre de 2007. (Trabajo Completo Aceptado.)

Mieza J. I., Domizzi G. y Vigna G. L. - **“Emisión acústica aplicada a la rotura diferida inducida por hidruros”** – E-GLEA 5, *5to Encuentro del Grupo Latinoamericano de Emisión Acústica* – Oberá - 29 de Agosto al 1 de Septiembre de 2007.

Mieza J. I., Domizzi G. y Vigna G. L. - **“Rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2,5Nb: efecto de la microestructura”** - Jornadas CONAMET/ SAM 2006, Santiago de Chile, 28 de Noviembre al 1 de Diciembre de 2006.

Mieza J. - **“Rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2,5Nb: efecto de la microestructura”** 1er Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Buenos Aires 28-29 Septiembre 2006.

Gómez M. P., Mieza J. I., Ruzzante J. E. y D’Attellis C. E. - **“Stochastic process and time series analysis for characterization of acoustic emission signals”** - 4ta. reunión E-GLEA - Taormina - Italia - 16 al 19 de octubre de 2005.

Mieza J. I., Domizzi G. y Vigna G. L. - **“Rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2,5Nb: detección por emisión acústica”** - Jornadas SAM/CONAMET 2005, Mar del Plata, 18 al 21 de Octubre de 2005. ISBN: 987-22443-0-8

Gómez M. P., Mieza J. I., Ruzzante J. E. y D’Attellis C. E. - **“Caracterización de señales de emisión acústica mediante su análisis temporal como procesos estocásticos”** – *XI RPIC, Reunión de Trabajo en Procesamiento de la Información y Control* - Río Cuarto - 21 al 23 de septiembre de 2005

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Creative Common (<http://creativecommons.org/>).
- 2 G. Domizzi, R. A. Enrique, J. Ovejero-García, G. C. Buscaglia, *Blister growth in zirconium alloys: experimentation and modeling*, Journal of Nuclear Materials 229 (1996) pp. 36-47
- 3 C. E. Coleman, J.E.R. Ambler, *Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5 wt% Nb alloy*, Reviews on Coatings and Corrosion, Vol. III, Nº 2 & 3 (1979) pp. 105-157.
- 4 C. J. Simpson, C.L. Ellis, *Delayed Hydrogen Embrittlement in Zr-2.5wt% Nb*, Journal of Nuclear Materials 52 (1974) pp. 289-295.
- 5 J. F. Dunn, A. H. Jackman, *Replacement of a Cracked Pressure Tube in Bruce GS Unit 2*, AECL Report, AECL-7537, (1982).
- 6 D.K. Rodgers, C. E. Coleman, R. R. Hosbons, *Fracture of a Core Component in a Nuclear Reactor*, Proceedings of the International Conference on Failure Analysis, ASM International, Montreal, Quebec, (1991).
- 7 B. Cheadle, C. Coleman, J. Ambler, *Prevention of Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys*, in Zirconium in the Nuclear Industry, 7th International Symposium, ASTM STP 939 (1987) pp. 224-240.
- 8 C. E Coleman, G. L. Doubt, R. W. Fong, J. H. Root, J. W. Bowden, S. Sagat, R. T. Webster, *Mitigation of Harmful Effects of Welds in Zirconium Alloy Components*, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, (1994) pp. 264-284.
- 9 G. Domizzi, G. Vigna, S. Bermúdez, J. Ovejero-García, *Bhydride dlistribution around a blister in Zr-2.5Nb pressure tubes*, Journal of Nuclear Materials 275 (1999) pp. 255-267.

10 H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria, Vol. 13 No. 5 (1992) pp. 577.

11 P. H. Davies, R. R. Hosbons, M. Griffiths, C. K. Chow, *Correlation between irradiated and unirradiated fracture toughness of Zr-2.5Nb pressure tubes*, Zirconium in the nuclear industry: 10 Int. Symp. ASTM STP 1245. A. M. Garde and E. R. Bradley Eds, Philadelphia (1994) pp. 135-167.

12 M. Griffiths, C. K. Chow, C. E. Coleman, R. A. Holt, S. Sagat, V. F. Urbanic, AECL, CRNL-10844 (1993).

13 M.T. Jovanovic, Y. Ma, R.L. Eadie, *An SEM study of β -phase decomposition during annealing of Zr-2.5% Nb alloy*; Journal Nuclear Materials 244 (1997) pp. 141-146.

14 IAEA TECDOC 1410, *Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors*, Final report of a coordinated research project, 1998-2002, October 2004.

15 A. V. Flores, P. Bozzano, R. Samper, P. Vizcaíno, A. D. Banchik, R. Versaci, *Avances en la aplicación de la técnica de Microscopía Electrónica al estudio de cambios microestructurales en aleaciones base Circonio*, 9 Reunión de Combustibles, CAC-CNEA, Otoño 2008.

16 Aldridge, S.A., Cheadle, B.A., *Age hardening of Zr-2.5Nb slowly cooled from the ($\alpha+\beta$) phase field*, Journal of Nuclear Materials 42 (1972) pp. 32-42.

17 M. Griffiths, J.E. Winegar, A. Buyers, *The Transformation Behavior of the Beta-Phase in Zr-2.5Nb Pressure Tubes*, Journal of Nuclear Materials (2007),doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.09.007>.

18 Informe Técnico CNEA CP-E-11/99.

19, J. Ovejero García, G. Domizzi, *Estudios de daño por hidrógeno en aleaciones de circonio*, Informe Técnico N°3, Dto. Materiales CAC CNEA, septiembre 1992.

20. E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San Martín, F. D. Manchester, *H-Zr (Hydrogen Zirconium)*, Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, (2000) pp 309-322.
21. G.J.C. Carpenter, *The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium*, Journal of Nuclear Materials, 48 (1973) pp 264-266.
22. G. M. Benites, A. Fernández Guillermet, G. J. Cuello, J. Campo, *Structural properties of metastable phases in Zr-Nb alloys I. Neutron diffraction study and analysis of lattice parameters*, Journal of Alloys and Compounds, 299 (2000) pp. 183-188.
23. D. O. Northwood, U. Kosasih, *Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys*, Int. Metals Reviews, 28 N° 2 (1983) pp 92-121.
24. V. Perovic, G. C. Weatherly y C. J. Simpson, *Hydride precipitation in α/β zirconium alloys*, Acta Metall. 31 N° 9, (1983), pp 1381-1391.
25. V. Perovic, G. R. Purdy, I. M. Brown, *Autocatalytic nucleation and elastic stabilization of linear arrays of plate-shaped precipitates*, Acta Metallurgica, Vol. 29 N° 5 (1981) pp. 889-902.
26. M. Leger, A. Donner, *The effect of stress on orientation of hydrides in zirconium alloy pressure tube materials*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 24 N° 3 (1985) pp. 235-243.
27. M. P.Puls, *Effects of Crack Tip Stress States and Hydride-Matrix Interaction Stresses on Delayed Hydride Cracking*, Metallurgical Transactions A Vol 21A (1990) 2905-2917.
28. M. P.Puls, B. W. Leitch, S-Q Shi, *The effect of applied stress on the accommodation energy and the solvi for the formation and dissolution of zirconium hydride*, Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions, Moody – Thompson Eds, (2003) pp 233-248.

29. Z.I. Pan, I. G. Ritchie y M. P. Puls, *The Terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys*, J. Nucl. Materials 228 (1996) pp 227-237.

30. D. Khatamian, *Solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry*, Journal of Alloys and Compounds, 293-295 (1999) pp 893-899.

31. D. Khatamian, V.C. Ling, *Hydrogen solubility limits in α - and β -zirconium*, Journal of Alloys and Compounds, 253-254 (1997) pp 162-166.

32. J.J. Kearns, *Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alfa phase of zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4*, Journal of Nuclear Matererials, 43 (1967) pp 292-303.

33. W.H. Erickson y D. Hardie, *The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in α -zirconium*, Journal of Nuclear Matererials, 13 N° 2 (1964) pp 254-262.

34. A. Sawatzky y J.S. Wilkins, *Hydrogen solubility in zirconium alloys determined by thermal diffusion*, J. Nucl. Mater, 22 (1967) pp 304-310.

35. G.F. Slatetery, *The Terminal Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys between 30 and 400°C*, J. of the Institute of Metals., 95 (1967) pp 43-47.

36. C.E. Coleman y J.F.R. Ambier, *Reporte de AECL N° 6467*.

37. M. Jovanovic, A. Stern, H. Kneis, G.C. Weatherly, M. Legers, *Can. Met. quartely*, 27 N° 4 (1988) pp 323.

38. R.N. Singh, S. Mukherjee, A. Gupta, S. Banerjee, *Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials*, Journal of Alloys and Compounds, 389 (2005) pp 102-112.

39. D. Setoyama, J. Matsunaga, M. Ito, H. Muta, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, K. Takeda, Y. Ishii, *Influence of additive elements on the terminal solid solubility of hydrogen for Zirconium alloy*, Journal of Nuclear Materials, 344 (2005) p. 291-294
40. M. Miyake, M. Uno, S. Yamanaka, *On the zirconium+oxygen+hydrogen ternary system*, Journal of Nuclear Materials, 270 (1999) p. 233-241.
41. C. -S. Zhang, B. Li, P.R. Norton, *The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(1010) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis*, Journal of Alloys and Compounds 231 (1995) pp 354-363.
42. B.C. Skinner, R. Dutton, in: N.R. Moody, A. Thompson (Eds.), *Hydrogen Diffusivity in α - β Zirconium alloys and its role in Delayed Hydride Cracking*, Hydrogen Effects on Material Behavior The Minerals, Metals and Materials Society, Pennsylvania, (1990) pp 73-83.
43. J.J Kearns, *Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, 43 - 3 (1972) pp 330-338.
44. A. Sawatzky, *The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha phase of zircaloy-2*, Journal of Nuclear Materials, 2 (1960) pp 62-68.
45. E.A. Gulbransen y K.F. Andrew, J. Electrochemical Society, 101 N° 11 (1954) pp 560.
46. D. Khatamian; F.D. Manchester, *In ion beam study of hydrogen diffusion in oxides of Zr and Zr-Nb (2.5 wt%): I. Diffusion parameters for dense oxide*, Journal of Nuclear Materials, 166 (1989) pp 300-306.
47. S. Sagat, C. K. Chow, M. P. Puls and C. E. Coleman, *Delayed hydride cracking in zirconium alloys in a temperature gradient*, Journal of Nuclear Materials, 279 (2000) pp 107-117.

48 G.D. Moan, C.E. Coleman, E.G. Price, D.K. Rodgers, S. Sagat, *Leak-before-break in water reactor piping and vessels*, International Journal of Pressure Vessels Piping, 43 (1990) pp. 1-21.

49 M. P. Puls, *Assessment of aging of Zr-2.5Nb pressure tubes in CANDU reactors*, Nuclear Engineering and Design 171 (1997) pp. 137-148.

50 L. A. Simpson, C.E. Coleman, *Mitigation of degradation mechanisms affecting CANDU pressure tubes*, Nuclear Engineering and Design 137 (1992) pp. 437-448.

51 J.F.R. Ambler, *Effect of direction of approach to temperature on delayed hydrogen cracking behavior of cold-worked Zr-2.5Nb*, 6th Int. Conf. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 824, Ed. por D.G. Franklin y R.B. Adamson, American Society for testing and Materials (1984), pp 653-674.

52 S.-Q. Shi, G.K. Shek, M.P. Puls, *Hydrogen concentration limit and critical temperatures for delayed hydride cracking in zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials 218 (1995) pp. 189-201.

53 P. Cirimello, G. Domizzi, R. Haddad, *Influence of metallurgical variables on delayed hydride cracking in Zr-Nb pressure tube*, Journal of Nuclear Materials 350 (2006) 135-146.

54 R. L. Eadie, D. R. Metzger, M. Léger, *The thermal ratchetting of hydrogen in Zirconium-Niobium - an Illustration using Finite Element Modeling*, Scripta Metallurgica et Materialia 29 (1993) pp. 335-340.

55 R.L. Eadie, D. Mok, D. Scarth and M. Leger, *The hydrostatic stress field around the crack tip in Zirconium 2.5% Niobium and implications for delayed hydride cracking*, Scripta Metallurgica et Materialia 25 (1991) pp. 497-502.

- 56 A. A. Shmakov, D. Yan., R. L. Eadie, *A theoretical and experimental study of hydrides in zirconium alloys*, Metal Science and Heat Treatment 48 N°3 (2006) pp. 146-149.
- 57 G. T. Mase, G. E. Mase, *Continuum Mechanics for Engineers*, CRC Press, 2nd Ed. (1999).
- 58 T. L. Anderson, *Fracture & Fatigue: fundamentals and applications*, CRC 2nd Ed.(1995).
- 59 G.K. Shek, M.T. Jovanovic, H. Seahra, Y. Ma, D. Li, R.L. Eadie, *Hydride morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2.5% Nb*, Journal of Nuclear Materials 231 (1996) pp. 221-230.
- 60 M. T. Jovanovic, G. K. Shek, H. Seahra, R. L. Eadie, *Metallographic and Fractographic Observations of Hydrides during Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5% Nb Alloy*, Materials characterization 40 (1998) pp. 15-25.
- 61 K. Nutall, A. J. Rogowski, *Some fractographic aspects of hydrogen-induced delayed hydride cracking in Zr-2.5%Nb alloys*, Journal of Nuclear Materials 80 (1979) pp. 279-290.
- 62 Ambler, J. F. R. and Coleman, C. E., *Acoustic Emission during Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5 wt% Nb Alloy*, AECL Report, AECL-5798, (1977).
- 63 Y. S. Kim, S. J. Kim, K. S. Im, *Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb tube with the cooling rate and the notch tip shape*, Journal of Nuclear Materials 335 (2004) pp. 387-396.
- 64 M. T. Jovanovic, R. L. Eadie, Y. Ma, M. Anderson, S. Sagat, V. Perovic, *The effect of annealing on hardness, microstructure and delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material* Materials Characterization 47 (2001) pp. 259-268.

- 65 S. Sagat, C. E. Coleman, M. Griffiths, B. J. S. Wilkins, *The effect of fluence and irradiation temperature on delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb*, 10th Int. Symposium. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, Eds. A. M. Garde y E. R. Bradley American Society for testing and Materials (1994), pp 35-61.
- 66 L. A. Simpson, C. D. Cann, *The effect of microstructure on rates of delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb alloys*, Journal of Nuclear Materials 126 (1984) pp. 70-73.
- 67 K.F. Amouzouvi and L.J. Clegg, *Effect of Heat Treatment on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5 Wt Pct Nb*, Metallurgical Transactions A, 18A (1987) 1687-1694.
- 68 G. Shek and D.B. Graham, 8th Int. Symposium. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, Eds. L. F. P. Van Swam y C. M. Lucken American Society for testing and Materials (1989), pp 89-110.
- 69 M. Griffiths, *A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation*, Journal of Nuclear Materials 159 (1988) pp. 190-218.
- 70 Z. L. Pan, S. St. Lawrence, P. H. Davies, M. Griffiths, S. Sagat, *Effect of irradiation on the fracture properties of Zr-2.5Nb pressure tubes at the end of design life*, 14th Int. Symposium. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, Ed. por P. Rudling y B. Kammenzind American Society for testing and Materials (2005), pp 759-782.
- 71 R. Dutton, K. Nutall, M. P. Puls, L. A. Simpson, *Mechanism of Hydrogen Induced Delayed Cracking in Hydride Forming Materials*, Metallurgical Transactions A Vol 8A (1977) pp. 1553-1562..
- 72 S-Q. Shi, M. Liao, M. P. Puls, *Modelling of time-dependent hydride growth at crack tips in zirconium alloys*, Modelling Simul. Mater. Sei. 2 Eng. (1994) pp. 1065-1078.
- 73 J. Lufrano, F. P. Sofronis, H. K. Birnbaum, *Modelling of hydrogen transport and elastically accommodated hydride formation near a crack tip*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids Vol. 44 No. 2 (1996) pp. 179-205.

74 S. Sagat, C. K. Chow, M. P. Puls, C. E. Coleman, *Delayed hydride cracking in zirconium alloys in a temperature gradient*, Journal of Nuclear Materials, 279 1-4 (2000) pp. 107-117.

75 X. Q. Ma, S. Q. Shi, C. H. Woo, L. Q. Chen, S. Sagat, *The phase field model for hydrogen diffusion and γ -hydride precipitation in zirconium under non-uniformly applied stress*, Mechanics of Materials 38 (2006) pp. 3-10.

76 A. A. Shmakov, R. N. Singh, D. Yan, R. L. Eadie, Yu. G. Matvienko, *A combined SIF and temperature model of delayed hydride cracking in zirconium materials*, Computational Materials Science 39 (2007) pp 237-241.

77 J.L. Feng, A.G. Varias, Y.K. Sui, *Finite element analysis for steady-state hydride-induced fracture in metals by composite model*, International Journal of Solids and Structures 43 (2006) pp. 2174-2192

78 C. R. Heiple, S. H. Carpenter, *Acoustic Emission Produced by Deformation of Metals and Alloys-A review. Part I*, Journal of Acoustic Emission Vol. 6 N° 3 (1987) pp. 177-204.

79 C. R. Heiple, S. H. Carpenter, *Acoustic Emission Produced by Deformation of Metals and Alloys-A review. Part II*, Journal of Acoustic Emission Vol. 6 N° 4 (1987) pp. 215-237.

80 C. B. Scruby, *An Introduction to Acoustic Emission*, Journal of Physics E Vol. 20 (1987) pp. 943-953.

81 I. G. Scott, *Basic Acoustic Emission*, Gordon & Breach (1991) 246 p.

82 J. G. Harris, *Linear Elastic Waves*, Cambridge University Press (2004) 180 p.

83 F.R. Breckenridge, T.M. Proctor, N.N. Hsu, Eitzen, *Some Notions Concerning the Behavior of Transducers*, Progress in Acoustic Emission, The Japanese National Society of NDI (1986).

84 L. A Simpson, C. F. Clarke, *Application of the potential-drop method to measurements of hydrogen-induced sub-critical crack growth in zirconium-2.5wt% niobium*, Atomic Energy of Canada Limited AECL-5815 (1977).

85 J. F. Sagat, R Ambler, C. F. Coleman, *Application of Acoustic Emission to Hydride Cracking*, Atomic Energy of Canada Limited AECL-9258 (1986).

86 C. E. Coleman, *Acoustic Emission from zirconium alloys during mechanical and fracture testing*, Atomic Energy of Canada Limited AECL-9111 (1986).

87 A. G. Beattie, *Energy Analysis in Acoustic Emission*, Materials Evaluation (1975) pp. 73-78.

88 IAEA TECDOC, *Inter-comparison of techniques for inspection and diagnostics of heavy water reactor pressure tubes: Determination of hydrogen concentration and blister characterization*, (a publicarse).

89 E.A. Gulbransen y K.F. Andrew, J. Metal Transactions, AIME 203 (1955) pp 136.

90 R. Choubey, *DIC Axial velocity test procedure for IAEA round-robin test program*, in: AECL Report No. FC-IAEA-02 11.20.13-CAN-27363-02 (1998).

91 E. Chomik, *Comunicación Personal*, Grupo Fractura y Fatiga, CAC, CNEA.

92 S. -Q. Shi, M. P. Puls, S. Sagat, *Criteria of fracture at hydrides in zirconium alloys II. Shallow notch*, Journal of Nuclear Materials, 208 (1994) pp. 243-250.

93 S. -Q. Shi, M. P. Puls, *A simple method of estimating the maximum normal stress and plastic zone size at a shallow notch*, International Journal of Pressure Vessels. & Piping, 64 (1995) 67-71.

94 S. Q. Shi, M. P. Puls, *Fracture strength of hydride precipitates in Zr-2.5Nb alloys*, Journal of Nuclear Materials 275 (1999) 312-317.

95 *Standard test method for J_{IC} - a measure of fracture toughness*, in: ASTM E813-81.

96 C. Toffolon-Masclet, J-C. Brachet, G. Jago, *Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and electrolytic anodic dissolution procedure*, Journal of Nuclear Materials, 305 (2002) pp. 224-231.

97 W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows Version 2.4 8.03.2000, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany.

98 G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G. J. Cuello, J. Campo, *Structural properties and high-temperature reactions of the metastable Ω phase in Zr-Nb alloys*, Journal of Nuclear Materials, 341 (2005) pp. 1-11.

99 A. McMinn, F.C. Darby, J. S. Schofield, *The terminal solid solubility of Hydrogen in zirconium alloys*, Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354, (2000) pp. 173-195.

100 Laboratorio UAMCN, Centro Atómico Ezeiza -CNEA, operador: R. O. Ríos, (2008).

101 S. Q. Shi, M. P. Puls, *Dependence of the threshold stress intensity factor on hydrogen concentration during delayed hydride cracking in zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials 218 (1994) 30-36.

102 Laboratorio de Control Químico y Físico - Unidad de Actividad Combustibles Nucleares - Centro Atómico Constituyentes - CNEA - febrero 2009.

103 Laboratorio de Polvos de Uranio - Unidad de Actividad Combustibles Nucleares - Centro Atómico Constituyentes - CNEA - febrero 2009.

104 M. Griffiths, J.E. Winegar, A. Buyers, *Journal of Nuclear Materials* (2007), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.09.007>.

105 J.I. Mieza, G. Vigna, E. Chomik, G. Domizzi, *Delayed hydride cracking velocity in Zr-2.5Nb: detection by acoustic emission and theoretical model testing*, *Journal of Materials Science* Vol. 43 Nro. 14 (2008) 4945-4952.

106 C. E. Coleman, J. F. R. Ambler, *Susceptibility of Zirconium Alloys to Delayed Hydrogen Cracking*, *Zirconium in the Nuclear Industry: 3th International Symposium*, ASTM STP 633, (1977) pp. 589-607.

107 G. Lin, S. Skrzypek, D. Li, R. L. Eadie, *Monitoring Crack Advance Using Acoustic Emission and Combined Acoustic Emission and Potential Drop in Zr-2.5%Nb*, *Journal of Testing and Evaluation JTEVA*, Vol. 26 No. 1 (1998) 15-25.

108 A. Arora, K. Tangri, *Acoustic Emission studies of nucleation and propagation of subcritical cracks*, *Int. Advances in NDT* Vol. 8 (1981) 217-236.

109 A. A. Shmakov, A. Kalin, A. G. Ioltukhovskii, *A theoretical study of the kinetics of hydride cracking in zirconium alloys*, *Metal Science and Heat Treatment* 45 N°7-8 (2003) pp. 315-320.

110 A. A. Shmakov, *Critical length and thickness of hydride plates with delayed hydride cracking in zirconium alloys*, *Atomic Energy* 97 N°4 (2004) pp. 707-711.

111 S. R. MacEwen, C. E. Coleman, C. E. Ells, J. Faber Jr., *Dilation of h.c.p. zirconium by interstitial deuterium*, *Acta Metallurgica* 33 (1985) 753-757.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC