



Universidad Nacional de Tucumán



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA**

***Determinación del factor de intensificación de tensiones
 K_{IH} en dirección radial en tubos de presión Zr-2,5% Nb
de fabricación nacional (*)***

Por Adrián Guillermo Gómez

Director

Dr. Abraham David Banchik

Co-Director

Dr. Nicolás Nieva

(*) Tesis para optar por el título de Licenciado en Física

**República Argentina
Año 2012**

RESUMEN

La Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH) 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 (Ver Capítulo 3). Es un fenómeno de alta complejidad y múltiples variables participan en el mismo.

Con el objetivo de estudiar este fenómeno en tubos de presión de fabricación nacional y obtener el factor de intensificación de tensiones (K_{IH}), término crítico en la propagación de la fisura, se diseñó un montaje experimental denominado *cantiléver beam* y se maquinaron e hidruraron probetas obtenidas a partir de tubos de presión originales fabricados por Atomic Energy of Canadá Limited (AECL) actual proveedor de tubos de presión y tubos de fabricación nacional. Todo el material utilizado fue material sin irradiar.

Debido a la diferencias entre los procesos de manufactura del tubo de fabricación nacional y el tubo AECL, luego del terminado del tubo se realizan controles microestructurales, de textura cristalina y mecánicos (K_{IH}).

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se logró montar y poner a punto un equipo capaz de generar y detectar el fenómeno de fisuración diferida por hidrógeno. Asimismo se logró montar y poner a punto un equipo capaz de generar prefisuras por fatiga mecánica en las probetas sometidas a deformaciones cíclicas mediante un disco excéntrico rotatorio tipo de flexión en tres puntos (SE(B)) [1].

Se obtuvieron valores tanto de K_{IH} como de velocidad de propagación de fisuras en los tubos de presión originales y en los tubos de presión de fabricación nacional.

Se analizaron señales de emisión acústica originadas por la fractura de hidruros logrando relacionarlas directamente con la propagación de la fisura asistida por hidrógeno.

Se analizó la microestructura de la probeta antes y después del ensayo logrando detectar la morfología estriada característica del fenómeno de fisuración diferida por hidrógeno.

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	4
Capítulo 1: MATERIAL DE LOS TUBOS DE PRESIÓN DE Zr-2,5Nb	
1.1 Composición de la Aleación	8
1.2 Fabricación del tubo de presión	9
1.3 Microestructura	10
1.4 Propiedades Mecánicas	11
Capítulo 2: HIDRÓGENO EN LA ALEACIÓN Zr-2,5Nb	
2.1 Ingreso de H en los Tubos de Presión	14
2.2 Diagrama de Fases Zr-H / Hidruros	14
2.3 Solubilidad de H en Aleaciones de Zr	16
2.4 Difusión de H en Aleaciones de Zr-2,5Nb	17
Capítulo 3: FISURACION DIFERIDA POR HIDRÓGENO (FDH)	
3.1 Aspectos Generales	19
3.2 Mecanismo FDH	19
3.3 Efecto de la Tensión Aplicada	20
3.3.1 Factor de Intensificación de Tensiones K_I	20
3.4 Longitud Crítica de Hidruros	22
Capítulo 4: METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS	
4.1 Probetas	23
4.1.1 Pre fisuración	24
4.1.2 Carga de Hidrógeno	26
4.1.2.1 Método de Carga Catódica	27
4.1.2.2 Método de Carga Gaseosa	29
4.2 Equipo de Ensayo y Montaje	31
4.3 Ciclo Térmico	33
4.4 Sistema de Emisión Acústica	34
4.4.1 Guía Acústica	34
4.4.2 Características Geométricas de las Guías Acústicas	34

4.4.3 Experimental	35
4.5 Análisis y Caracterización de las Muestras	37
4.5.1 Microscopía Óptica	37
4.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	38
4.5.3 Mediciones de Hidrógeno por Cromatografía	38
4.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido	39
Capítulo 5: RESULTADOS PRELIMINARES	
5.1 Introducción	41
5.2 Primeros Ensayos	42
5.3 Resultados de los primeros ensayo	44
Probeta 1	44
Probeta 2	46
Probeta 3	47
Probeta 4	53
Probeta 5	56
Probeta 6	57
5.4 Conclusiones Preliminares	59
Capítulo 6: RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
6.1 Probetas de Tubos de Presión original de Embalse (TPOE)	61
6.2 Condiciones de Ensayo	62
6.2.1Ciclo Térmico	62
6.3 Probeta TPOE1	63
6.4 Probeta TPOE2	67
6.5 Tubo de Presión de Fabricación Nacional (CQ5L2-TT)	68
6.5.1 Probeta CQ5L2-TT-1	69
CONCLUSIONES	72
AGRADECIMIENTOS	73
REFERENCIAS	72

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de base Zr son muy usadas en la industria nuclear. Son utilizadas en la fabricación de vainas para los elementos combustibles y para componentes estructurales en los reactores nucleares de agua liviana y pesada. Estas aleaciones son usadas debido a sus especiales características: son resistentes a la corrosión, tienen buenas propiedades mecánicas, resistencia a daños por radiación y baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos. En particular, la aleación Zr-2,5Nb es utilizada para la fabricación de los tubos de presión de los reactores nucleares tipo CANDU (CANadian Deuterium Uranium). En Argentina, la Central Nuclear Embalse (CNE) tiene un reactor de este tipo. Estos reactores poseen el núcleo dentro un gran recipiente, denominado Calandria, que es atravesado horizontalmente por 380 canales de combustibles (CANDU 600) (Figura 1).

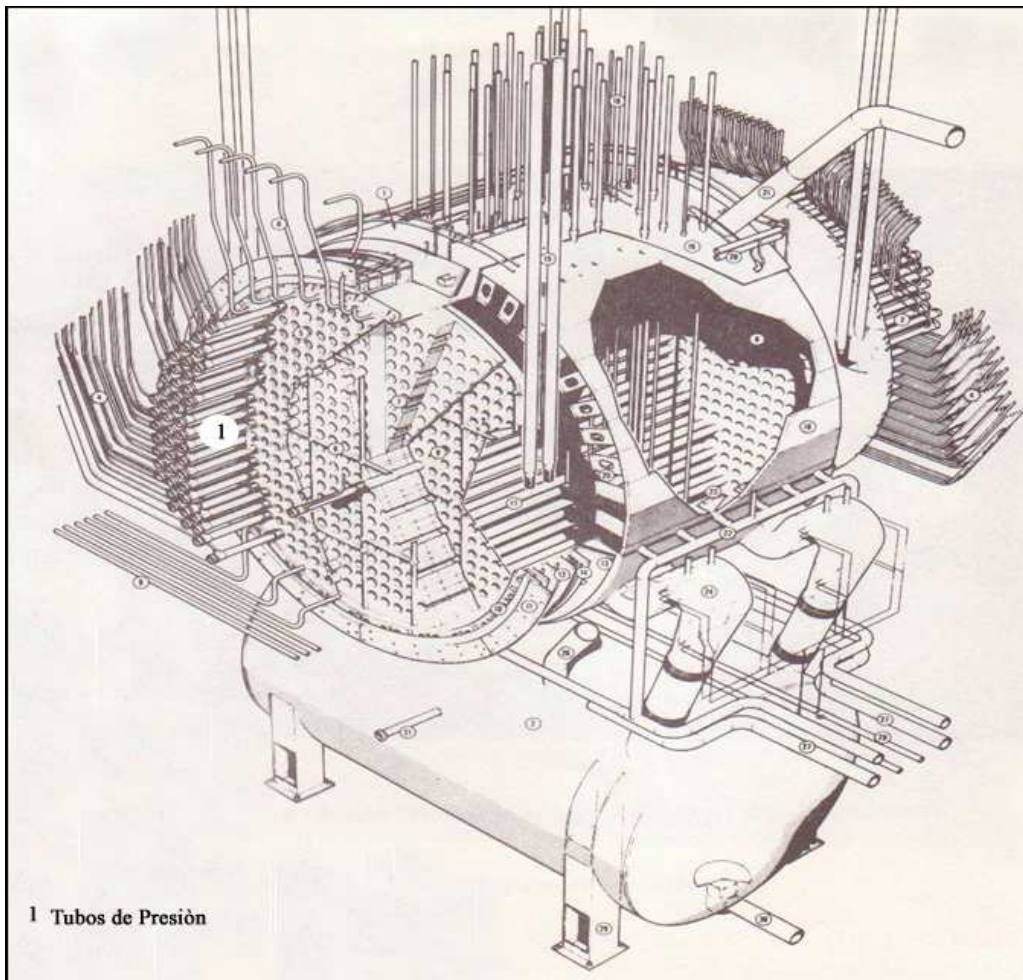


Figura 1. Reactor CANDU

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 (Figura 2).

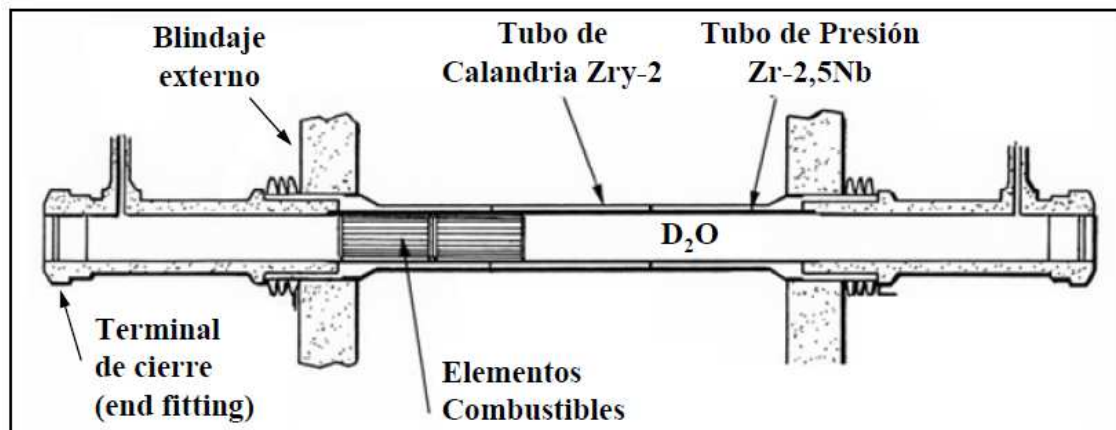


Figura 2. Detalle de un canal de combustible de un reactor tipo CANDU.

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 rápidos y como refrigerante de los elementos combustibles. La presión interna produce 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, la incorporación de hidrógeno, al igual que en todos los metales y aleaciones, tiene efectos perjudiciales sobre las propiedades mecánicas. Los mecanismos más importantes de fallas por interacción con hidrógeno son la fragilización por hidruros, la formación de ampollas [2, 3] y la Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH) que es el objeto de estudio de esta tesis [4, 5, 6, 7, 8].

La FDH involucra tres fenómenos diferentes: difusión de átomos intersticiales en un campo de tensiones, transformaciones de fase y fractura. Básicamente, el mecanismo de FDH 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 del material. 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 primera referencia que se tiene, corresponde a la falla de un contenedor experimental de combustibles [9], en cuyos extremos soldados se concentraron tensiones que llevaron a la falla por FDH 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 FDH se iniciaron en la superficie interior de los tubos, en la zona cercana a una unión rolada 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 [9]. Nuevamente en 1986 [10], en el reactor nuclear Bruce, se detectaron pérdidas en uno de los tubos de presión, corroborando luego que el origen de las pérdidas fue por el fenómeno de Fisuración Diferida por Hidrógeno. Por otra parte, en componentes de uso no nuclear, se detectó la fisuración a temperatura ambiente en componentes fabricados con Zr-2,5Nb comercial (ASTM 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 [11, 12].

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 de ampollas de hidruros con las subsecuentes fisuras asociadas que pueden propagarse por FDH.

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 [13]. 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 FDH. Otro posible iniciador de FDH son fallas o estrías producidas en los tubos durante las operaciones de instalación o manipuleo de los tubos.

Como su nombre lo indica, el proceso de FDH 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 FDH en el material de los tubos de presión, en particular sobre el conocimiento en los tubos de presión de fabricación nacional a raíz del cambio de método en una de sus secuencias de fabricación (Capítulo 1).

Cabe aclarar que el título de este trabajo se da en el marco de un proceso de desarrollo y evaluación de las propiedades mecánicas que no ha finalizado aún siendo esta tesis resultado de las etapas de desarrollo del equipo instrumental de medición y producción de resultado. Recientemente nos encontramos en la etapa de una medición sistemática de las propiedades mecánicas para obtener un valor con una dispersión estadísticamente adecuada.

El trabajo se desarrolla en 6 capítulos, en donde se expone desde las características de los materiales, los aspectos básicos de los procesos y las técnicas, hasta los resultados, discusiones y conclusiones.

En el Capítulo 1 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 2 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 3 describe los aspectos generales del proceso de Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH). El Capítulo 4 está dedicado a la metodología y técnicas de análisis.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados preliminares que llevan al diseño último del equipo. Finalmente en el capítulo 6 se presentan los resultados y las discusiones de los ensayos experimentales.

CAPITULO 1

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

1.1. 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 1. El diagrama de fases de equilibrio de Zr-Nb se muestra en la Figura 3. [14].

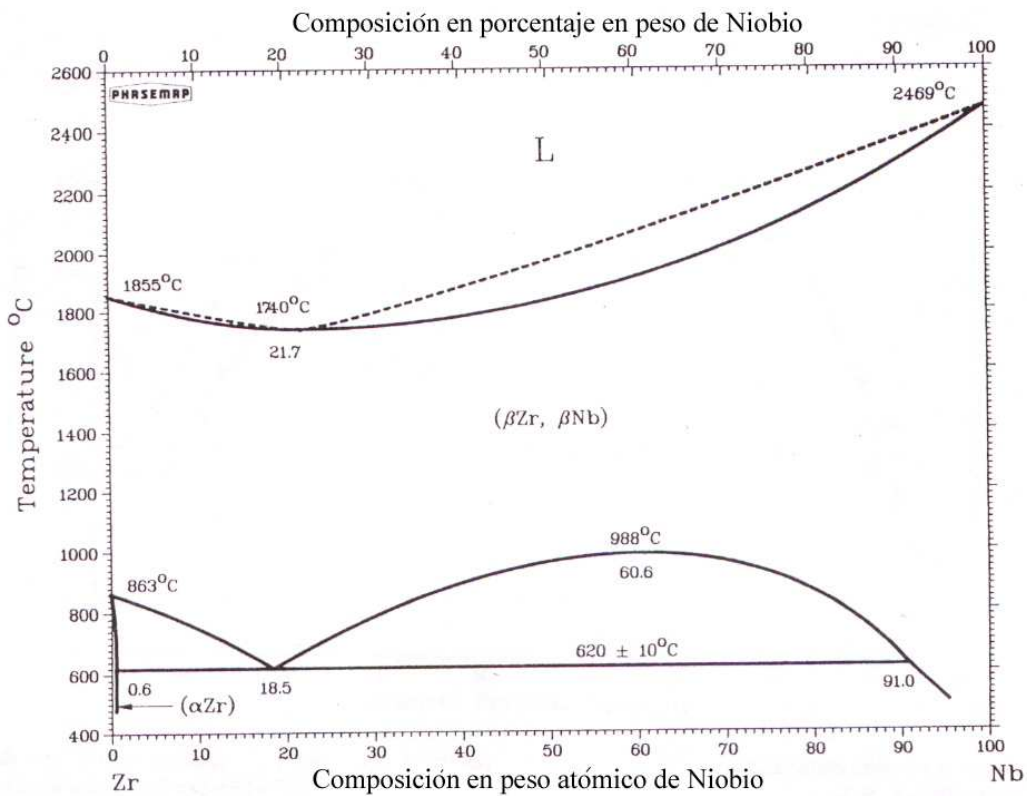


Figura 3. Diagrama de fases Zr-Nb.

Tabla 1 .Composición química de los tubos de presión CANDU de Zr-2,5Nb. [15].

Elementos	Porcentajes
Niobio	2,5 a 2,8 % en peso
Oxígeno	1000 a 1300 ppm
Carbono	< 125 ppm
Cromo	< 100 ppm
Hidrógeno	< 5 ppm
Hierro	< 650 ppm
Níquel	< 35 ppm
Nitrógeno	< 65 ppm
Silicio	< 100 ppm
Tantalio	< 100 ppm
Circonio y otras impurezas	Balance

1.2. Fabricación del tubo de presión

La obtención del tubo de presión comprende las siguientes operaciones relevantes

1. Obtención de la aleación Zr-2,5%Nb por fusión por arco consumible bajo vacío.
2. Forja del lingote de Zr-2,5%Nb.
3. Templado beta del material forjado y estimación de concentración de H₂.
4. Certificación del producto obtenido.
5. Mecanizado del “billet (lingote)” de extrusión.
6. Extrusión del “billet (lingote)” de extrusión.
7. Trefilado del tubo extrudado.
8. Acondicionamiento superficial interno y externo.
9. Tratamiento autoclave para relevado de tensiones a 400°C durante 24 horas.
10. Certificación del tubo de presión.

El proceso del desarrollo Nacional comienza a partir del tubo extrudado, operación 7 de la secuencia de fabricación. En esta etapa se generan las dimensiones finales del tubo por el proceso de laminado en frío.

Los tubos fueron laminados en el PPFAE (Planta Piloto FAE) aportándoles una cantidad de deformación plástica del 27% en dos pasos sucesivos sin tratamientos térmicos intermedios.

El tubo obtenido en el PPFAE carece del acondicionamiento superficial y del tratamiento térmico de relevado de tensiones (operación 8 y 9), es por ello que en la etapa de carga de hidrógeno en las probetas para el ensayo la temperatura que se utiliza para la homogenización y difusión de hidrógeno es de 400°C, cumpliéndose tanto la difusión y homogenización del hidrógeno en el volumen de la probeta como también el relevado de tensiones.

1.3. Microestructura

La micro estructura final, (Figura 4), está formada por granos alargados de fase α -Zr (hasta 0,6% en peso de Nb) rodeados de fase β -Zr retenida (composición eutécticoide, ~20% en peso de Nb, metaestable). La fase α -Zr es hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp), los granos alargados tienen dimensiones aproximadas de 0,5 μm , 1-5 μm y 10-20 μm en la dirección radial, transversal y axial respectivamente [16]. En cambio, la fase β -Zr es de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con dimensiones aproximadas de sus granos de alrededor de 0,3 μm en la dirección radial, menor a 0,1 μm en la dirección transversal y 5,5 μm en la dirección axial [17].

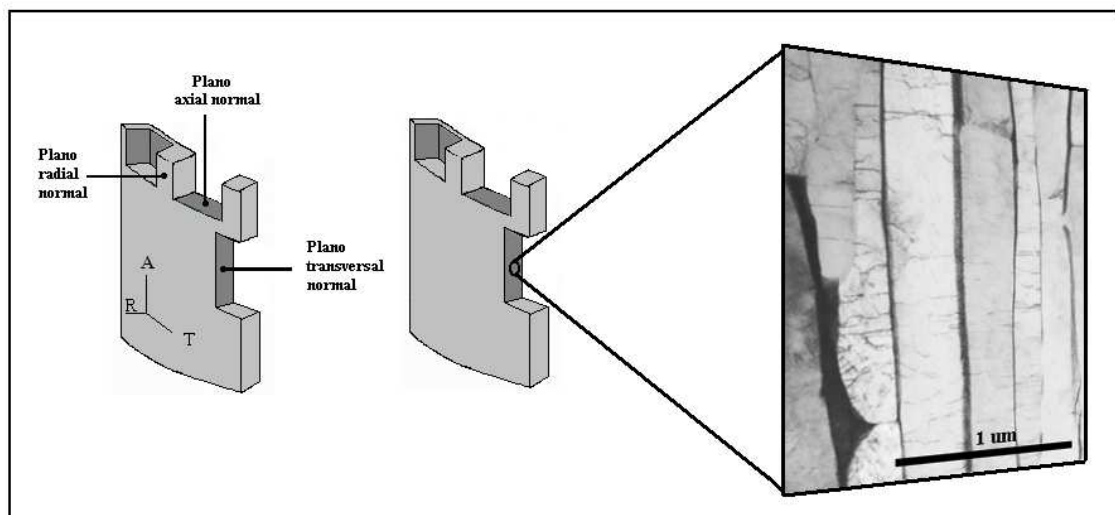


Figura 4. Microestructura de la superficie transversal normal de un tubo de presión antes de entrar en servicio. Referencia de planos en el tubo.

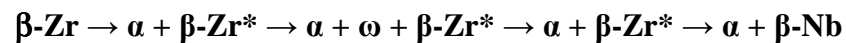
Por debajo de la temperatura eutécticoide (620 °C), la microestructura del material compuesta por la fase α -Zr más la fase β -Zr retenida es metaestable y puede evolucionar hacia una microestructura de equilibrio compuesta por α -Zr (hasta 0,6% en peso de Nb) más la fase de equilibrio β -Nb (rica en Nb) [18].

Durante la descomposición, dependiendo de la temperatura y del tiempo [18,19], se forma una nueva fase ω metaestable de estructura hcp con bajo contenido de Nb.

Luego del trefilado (laminado), los tubos son sometidos a un tratamiento térmico de 24 horas a 400 °C, con el objeto de formar una capa de óxido protector contra la corrosión

y el ingreso de hidrógeno, este tratamiento térmico produce asimismo un relevado de tensiones. 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. Las etapas de la descomposición se representan en la *ecuación 1.1* [17], donde el término β -Zr* indica una etapa intermedia de enriquecimiento en Nb (entre 20 y 85%) de la fase β -Zr.

Ecuación 1.1



Luego del proceso de trefilado/laminación 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 transversal, y en tracción en aquellos granos cuyo eje c es aproximadamente paralelo a la dirección radial del tubo.

1.4. Propiedades Mecánicas

En la Tabla 2 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 [17, 18].

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los tubos de presión CANDU de Zr-2,5Nb.

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

En general, las propiedades físicas y mecánicas de un monocristal son anisotrópicas, es decir que varían con la dirección de medida. Este comportamiento es también observable en materiales policristalinos cuyos granos poseen orientaciones preferenciales o “textura cristalográfica”. Para la utilización de materiales a escala industrial el comportamiento anisotrópico puede, en ciertos casos, ser beneficioso y en otros no. Es por lo tanto importante conocer y poder llegar a controlar dicho comportamiento anisotrópico que reconoce en la textura cristalográfica una causa preponderante.

El tubo extrudado cuenta con textura cristalográfica que se ve reforzada por el proceso de laminado (o trefilado) en donde la mayoría de los polos basales de los granos α -Zr están orientados próximo a la dirección transversal, es decir, cuentan con textura transversal.

Los tubos de presión están caracterizados por la alta orientación preferencial de su eje basal c en la dirección transversal generado por el proceso de extrusión.

La deformación que sufre por el trabajado en frío debe reforzar esta orientación preferencial.

Para evaluar el texturado del tubo luego del trabajado mecánico se realiza la determinación de los factores de textura cristalina o factores de Kearns [19].



Tubo de Presión Tipo CANDU de Fabricación Nacional.

CAPITULO 2

HIDRÓGENO EN LA ALEACIÓN Zr-2,5 Nb

2.1. Ingreso de H en los Tubos de Presión

Durante la operación dentro del reactor se produce una reacción de corrosión (ecuación 2.1) 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.



Mediciones de cromatografía del tubo de presión antes de entrar en operación muestran concentraciones de entre 6 y 14 ppm.

2.2. Diagrama de Fases Zr-H / Hidruros

El diagrama de fases del sistema Zr-H, que se muestra en la Figura 5 [20], presenta dos fases alotrópicas de Zr (α -Zr y β -Zr) descritas en el *Capítulo 1*, y tres fases hidruro (δ , ϵ y γ).

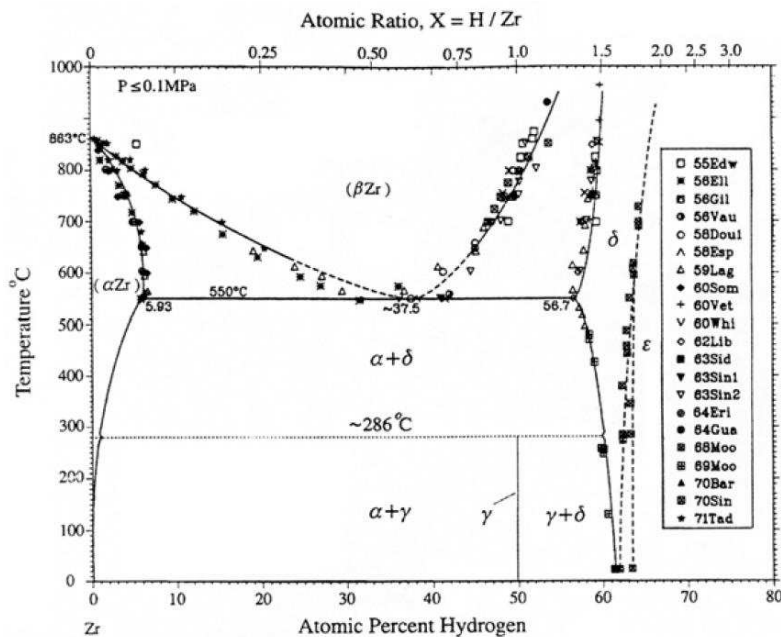


Figura 5. Diagrama de fases Zr-H [20].

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 se muestran algunas características cristalográficas del circonio y sus hidruros.

Tabla 3. Características cristalográficas del circonio y sus hidruros

Fase	Estructura	Composición % át. H	Símbolo de Pearson	Grupo Espacial	Parámetro de red (nm) a	Parámetro de red (nm) c
α -Zr	hcp	0	<i>hP2</i>	<i>P63/mmc</i>	0,32316	0,51475
β -Zr	bcc	0	<i>Ci2</i>	<i>Im3m</i>	0,3588	-
β -Nb [22]	bcc	0	<i>Ci2</i>	<i>Im3m</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>Fm3m</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 $\{10\text{-}17\}$ de los hidruros, se esperarían mayoritariamente hidruros radiales.

Sin embargo, debido a las tensiones residuales del tubo trefilado o laminado, y en

ausencia de tensiones externas, precipitan hidruros circunferenciales en granos α , cuyo eje c es próximo a la dirección tangencial del tubo (grano en tensión).

Durante la operación normal del tubo de presión (~ 250 °C / 10 MPa), y debido al bajo *pick up* (captura) de deuterio de la aleación Zr-2,5Nb, el deuterio está mayoritariamente disuelto en la matriz.

Durante un proceso de enfriamiento (ej: parada por mantenimiento) 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 [22], la existencia o generación de defectos en la pared interna del tubo 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 [23]. Esta tensión crítica debe ser superior a la tensión de compresión que presentan los granos con eje c orientado próximo a la dirección tangencial (Figura 6).

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

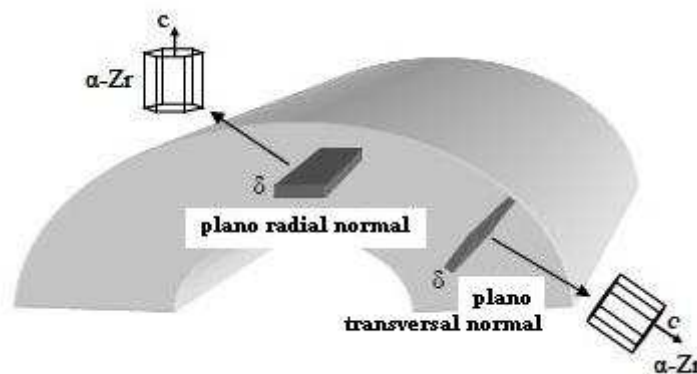


Figura 6. Orientación posible de hidruros δ en un tubo de presión de Zr-2,5Nb.

2.3. 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 TSSD, a la Solubilidad

Sólida Terminal de H obtenida por calentamiento o Disolución del hidrógeno; y TSSP a la Solubilidad Sólida Terminal de H obtenida por enfriamiento o Precipitación (Figura 7).

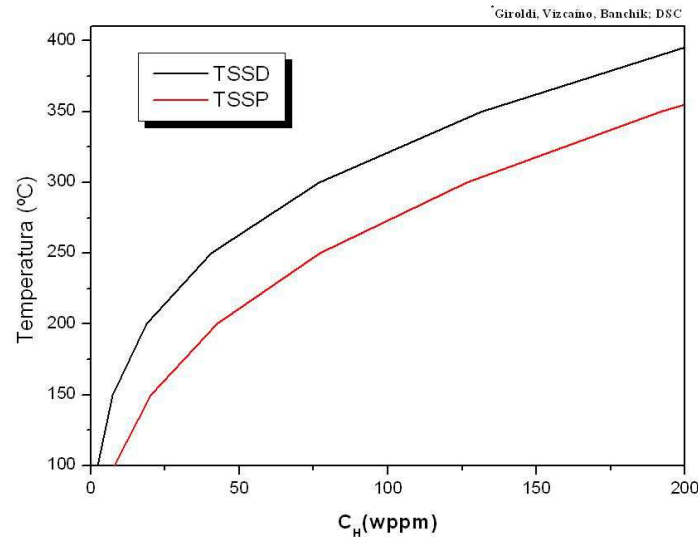


Figura 7. Curvas de Temperatura Terminal de Solubilidad Sólida [24].

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 [25].

Un estudio teórico [26] sobre la solubilidad sólida terminal, tiene en cuenta tres condiciones: nucleación y crecimiento (durante el enfriamiento o precipitación) y disolución (durante el calentamiento).

2.4. 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 [27].

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 órdenes de magnitud) que en la fase α -Zr [28]. 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 retenida 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 1), 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 [28].

Como se describirá más detalladamente en el Capítulo 3, la difusión del hidrógeno en la matriz de Zr, es un elemento fundamental para la ocurrencia de la Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH). Usualmente los gradientes que actúan como fuerzas impulsoras para la FDH son los de tensiones y los de temperatura

CAPITULO 3

FISURACIÓN DIFERIDA POR HIDRÓGENO

3.1. Aspectos Generales

La Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH) 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 FDH opere, deben satisfacerse ciertas condiciones de temperatura, tensión, contenido de hidrógeno y microestructura. [29]

El mecanismo de FDH progresa mediante etapas y es un fenómeno modelado por distintos autores. El más aceptado de estos modelos explica que como primer fenómeno 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.

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. En el caso de los tubos de presión, se precipitan hidruros radiales, cuya normal es paralela a la componente circunferencial de la tensión (*hoop*).

Los hidruros precipitados crecen hasta alcanzar una dimensión crítica y fracturarse, haciendo avanzar así la fisura por el material. Este fenómeno se repite permitiendo el avance en pasos discreto de la fisura [24].

3.2. Mecanismo FDH

La precipitación y disolución del hidrógeno en aleaciones de circonio son cuestiones a tener en cuenta debido a que rigen las concentraciones de hidrógeno en juego cuando se presenta la Fisuración Diferida por Hidrógeno.

Las curvas TSSD y TSSP indican concentraciones críticas en solución sólida del hidrógeno en aleaciones de circonio y son curvas trazadas experimentalmente. (Capítulo 2).

El rango de temperatura que se expone en esta trabajo oscila entre 250°C y 300°C, en base a estos valores las curvas muestran concentraciones en solución sólida de hidrógeno entre 40 y 80 wppm-H [24].

La importancia de esto radica en el hecho de los modelos propuestos para la descripción del fenómeno Fisuración Diferida por Hidrógeno (FDH) [30], estos modelos aún se encuentran en una etapa de discusión y tratan de abordar el mecanismo de precipitación de hidrógeno en la zona de tensión localizada.

No es intención de esta tesis abordar los mismos sino que solo serán enunciados de manera cualitativa generando un marco conceptual para la interpretación del mecanismo FDH.

Los modelos actualmente aceptados para la descripción del fenómeno son dos:

- DFM (Diffusion First Model) Modelo de la primera difusión.
- PFM (Precipitate First Model) Modelo del primer precipitado.

El primer modelo (DFM) propone que la tensión generada por la aplicación de la carga induce una difusión de hidrógeno desde diferentes puntos del volumen del material hacia la zona tensionada generando un incremento de la concentración de hidrógeno en solución sólida hasta alcanzar un valor crítico donde comienza la precipitación.

El segundo modelo (PFM), en cambio, propone que la tensión aplicada en la entalla induce la precipitación del hidrógeno. Esta precipitación ocasiona un descenso de la concentración en solución sólida de hidrógeno y por consiguiente se origina un gradiente de concentración entre los diferentes puntos del volumen de la probeta y la zona tensionada. El gradiente de concentración induce una difusión de hidrógeno hacia la zona de la entalla repitiendo el mecanismo.

Estos modelos son la base de la descripción termodinámica que luego se emplea para describir en detalle el fenómeno.

3.3. Efecto de la Tensión Aplicada

3.3.1. Factor de intensificación de tensiones K_I

Una carga externa que actúa sobre la punta de una fisura genera un campo de tensiones que se puede dividir en cuatro regiones: zona de proceso, anillo plástico, zona plástica y zona lineal elástica [30].

La mecánica de fractura permite establecer las condiciones para las cuales una fisura se propaga analizando las condiciones de tensiones dadas en la punta de este defecto del

material. Cualquier movimiento relativo de las superficies de una fisura puede obtenerse como una combinación de tres movimientos básicos o modos de apertura, denominados Modo I, Modo II o Modo III, tal como se muestra en la figura 8.

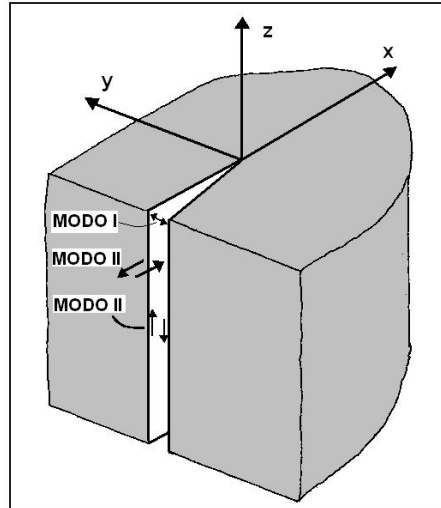


Figura 8. Combinación de tres movimientos básicos o modo de apertura

Debido a la tensión circunferencial dentro del tubo el modo de apertura de algún defecto en la pared interna será del tipo I. Además, si en el análisis se considera la hipótesis de comportamiento lineal elástico y plasticidad reducida, existe un parámetro que gobierna el estado de tensiones en la punta de la fisura, el factor de intensidad de tensiones K_I . Cualquiera sean las condiciones de geometría, carga y longitud de fisura, este valor puede ser calculado (figura 9) [30].

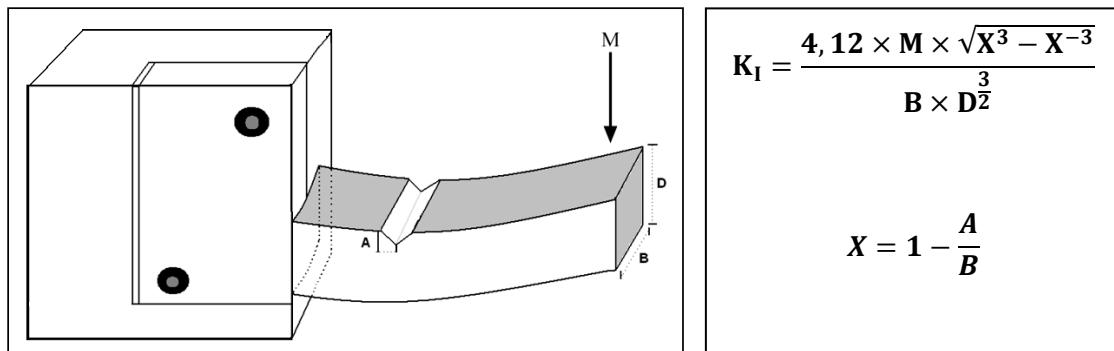


Figura 9. Esquema de montaje de la probeta con sus correspondientes dimensiones y expresión de K_I en función de estas dimensiones y el momento \vec{M} aplicado en su extremo libre.

La carga generadora del momento se mide en gramos pero se utiliza la unidad newton para el cálculo del momento, las dimensiones de la probeta así como también la longitud de la prefisura se miden en metros dando unidad de newton por metro para el momento. En base a las unidades definidas para cada una de las variables la unidad resultante de K_I es pascales sobre raíz cuadrada de metro.

Entre los parámetros a analizar en esta tesis interesa especialmente la medición del factor K_{IH} , el cual es el factor de intensidad de tensiones K_I donde se produce el arresto de una fisura que se propaga asistida por hidruros (FDH).

3.4. Longitud Crítica de Hidruros

En el punto donde se alcance la máxima tensión 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. 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, la tensión aplicada habrá alcanzado un valor suficiente para fracturar al hidruro presente. 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 [31, 32, 33].

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 [31].

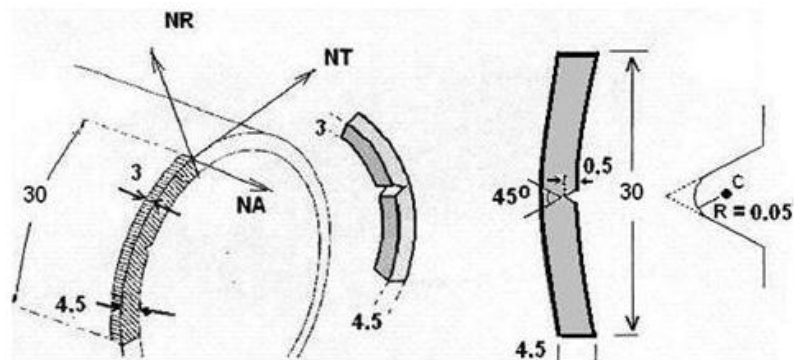
CAPITULO 4

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

En este capítulo se expone el procedimiento de preparación de las probetas, diseño y montaje del equipo experimental así como las condiciones de ensayo y demás técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de las probetas.

4.1. Probetas

Los ensayos de FDH se realizaron en probetas denominadas “*cantiléver beam*” de tubos de presión de forma y dimensiones mostradas en la figura 10 [34].



Direcciones

NR:Normal Radial NT: Normal Transversal NA:Normal Axial

Figura 10. Detalle de las dimensiones de la probeta en milímetros.

En la zona central interna de la probeta se generó una entalla mediante un torno fresado, la cual actúa en primera instancia como un acumulador puntual de tensiones.

4.1.1. Prefisuración

Dado que la entalla no es una punta aguda se generó una prefisura en la base de la misma, en primera instancia utilizando una maquina de tracción servo hidráulica MTS 810 perteneciente al Grupo Física de Metales del Centro Atómico Bariloche mediante fatiga mecánica, y luego se diseñó un dispositivo para tal fin.

Por medio de la prefisura se trata localizar lo máximo posible el campo de tensiones generado (Figura 11).

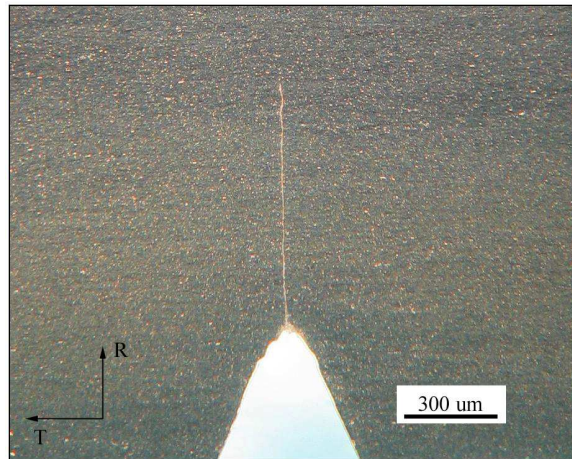


Figura 11. Detalle de la fisura en la base de la entalla. Imagen óptica en campo oscuro. **R y T:** direcciones radial y transversal respectivamente.

Con el objetivo de generar la prefisura se diseñó y construyó un equipo capaz de someter a fatiga mecánica mediante sucesivas flexiones la probeta localizando el esfuerzo en la entalla. El dispositivo consiste en una mordaza que sujeta a la probeta de uno de sus extremos, un punto de apoyo en la zona central de la misma y un brazo solidario en el otro extremo vinculado a una leva ajustada a un motor giratorio (Figura 12).



Figura 12. Equipo de prefisura.

Las flexiones aplicadas a la probeta se encuentran dentro del límite elástico del material el cuál fue medido para el diseño de la leva.

Las sucesivas flexiones generan una fatiga mecánica la cual lleva a la formación de la prefisura en la base de la entalla de longitud homogénea en el volumen de la probeta (Figura 13).

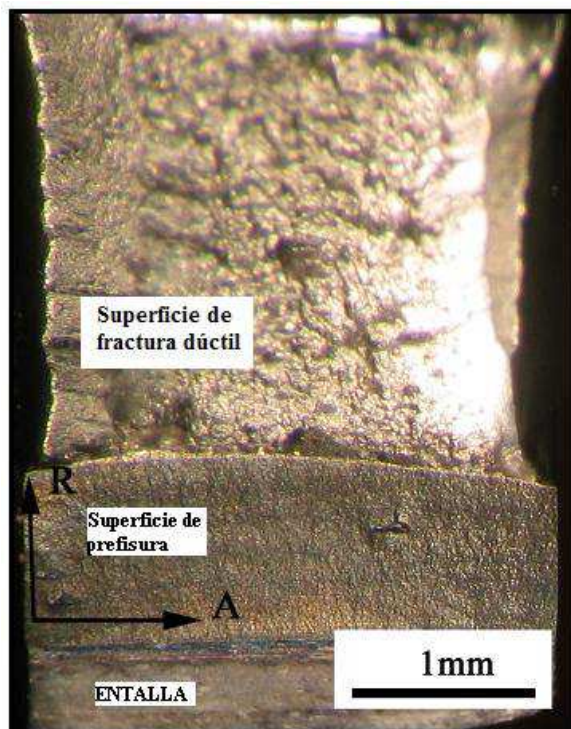


Figura 13. Superficie de fractura de una probeta con prefisura en la base de la entalla.

Se identifican claramente tres tipos de superficie: entalla, prefisura, fractura dúctil. **R** y **A**: direcciones radial y axial respectivamente.

Una vez que se cuenta con la probeta prefisurada se fractura y se estudia ópticamente la superficie de fractura que corresponde al plano transversal normal.

La superficie presenta tres regiones, la primera de ellas es la zona de la entalla, la segunda es la superficie generada a partir de la prefisuración y por último tenemos una superficie de fractura dúctil.

Se puede observar que la superficie de prefisura presenta un crecimiento homogéneo sobre un mismo plano indicando que la fisura se generó bajo condiciones mínimas de plasticidad y óptima para actuar de acumulador de tensión puntual.

4.1.2. Carga de Hidrógeno

Para lograr condiciones, en ensayos en laboratorio, donde se presente el fenómeno de fisuración diferida por hidrógeno, es necesario realizar una carga de hidrógeno al material que incremente la baja concentración inicial de los tubos después de la fabricación (<10 ppm).

La concentración de hidrógeno en la probeta es fundamental para la ocurrencia del fenómeno de Fisuración Diferida por Hidrógeno.

La tensión aplicada en la zona de la entalla generará un incremento de hidrógeno que alcanzando la solubilidad sólida terminal de la aleación se precipita en hidruro (modelo DFM). Para que esto suceda la concentración de hidrógeno en volumen de la probeta tiene que superar valores que permitan proveer de la cantidad de hidrógeno necesario para que esto ocurra.

Al estar fijados los regímenes térmicos del ensayo y debido a la histéresis entre las curvas de precipitación y disolución podemos encontrarnos en la situación de que la concentración volumétrica de hidrógeno en la probeta se mantenga en solución sólida aún cuando hayamos descendido la temperatura hasta la fijada para el ensayo (250°C), es decir, que nos encontremos por encima de la curva TSSD.

Al encontrarnos en la situación en la que todo el hidrógeno se encuentra en solución sólida puede ocurrir que la tensión que se aplica en la punta de la fisura sea insuficiente para generar una difusión de hidrógeno que alcance concentraciones que permitan la precipitación de hidruros en la punta de la fisura evitando así la propagación por FDH.

Una situación ideal es encontrarnos en un punto de concentración y temperatura que nos ubique en un punto entre las dos curvas TSSD y TSSP.

El otro caso extremo sería estar por debajo de la curva TSSP donde todo el hidrógeno estaría precipitado.

Mediciones de contenido de hidrógeno por el método de cromatografía, en los tubos de

partida, muestran valores de concentración que oscilan entre 6 y 14 wppm-H, por lo cual esta concentración debe ser incrementada mediante alguna de las técnicas habitualmente utilizadas para tal fin hasta alcanzar un contenido mínimo de 60 a 100 wppm-H para la temperatura de ensayo [35].

Los métodos más comunes de hidruración son carga catódica y carga gaseosa. En este trabajo se utilizaron ambos métodos eligiéndose posteriormente el de carga gaseosa por ser una técnica que permite generar la carga de hidrógeno necesaria, además de homogenización en la misma etapa a diferencia del método de carga catódica, el cual genera un depósito superficial que luego debe ser difundido por un tratamiento térmico adecuado. Otra de las ventajas que ofrece la carga gaseosa es el de generar la carga en más de una probeta a la vez.

4.1.2.1. Método de carga catódica

El sistema de carga catódica es descrito en la figura 14.

La probeta (cátodo) se sumerge en una solución diluida de ácido sulfúrico de concentración 0,05M, cerrándose el circuito con un ánodo de platino. Ambos electrodos se conectan a una fuente de corriente, mientras la solución diluida se mantiene a una temperatura constante de 80°C.

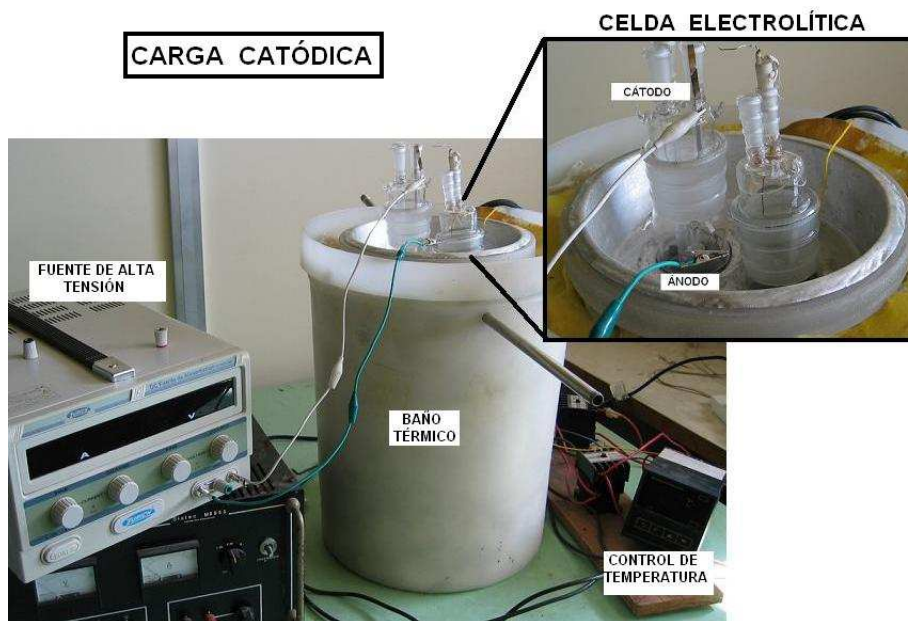


Figura 14. Sistema experimental de hidruración mediante técnica de Carga Catódica.

La incorporación de hidrógeno a la probeta es función de la intensidad de corriente, de la relación área/volumen de la probeta y del tiempo de carga, esto produce una delgada capa de hidruro de algunas decenas de micrones sobre la superficie de la probeta.

Con el objetivo de revelar y poder medir el espesor del depósito de hidruros sobre una de las superficies de la muestra, en este caso la superficie radial normal, se preparó la superficie mediante sucesivos pulidos mecánicos con papel abrasivo de carburo de silicio con granulometría 400, 600, 1200, 2400 y en algunos casos con un terminado con pasta diamantada de $\frac{1}{4}$ μm de tamaño de grano.

Por último para un contraste y revelado de la capa de hidruro se realizó un ataque químico con una solución de ácido láctico (45% en volumen), ácido nítrico (50 en volumen) y ácido fluorhídrico (5% en volumen) (Figura 15).

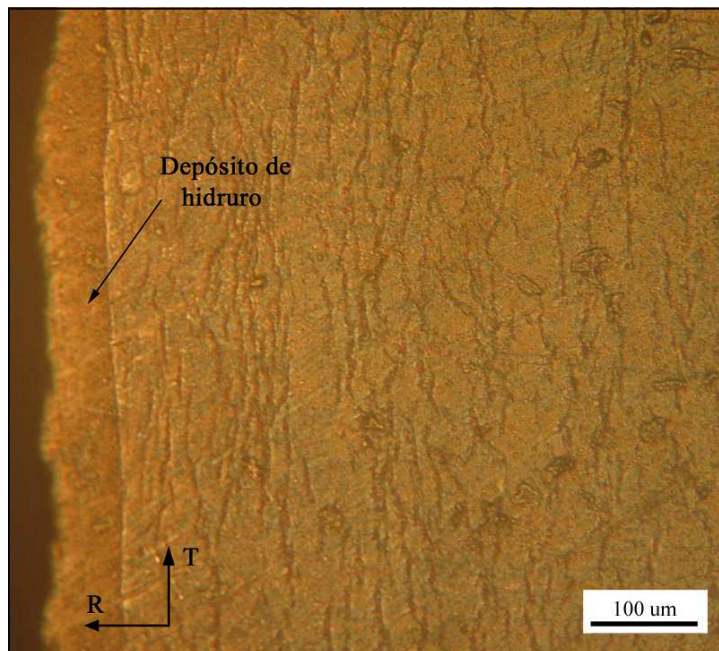


Figura 15. Superficie axial normal. Se observa un depósito de hidruros de aproximadamente 60 μm .

El espesor de la capa de hidruro depende de los valores de corriente y tiempo que dura el proceso.

Luego de la carga catódica la probeta es sometida a un tratamiento térmico en un horno en vacío de manera de difundir dentro del volumen el hidrógeno incorporando las concentraciones buscadas mediante temperaturas obtenidas en base a las curvas de equilibrio TSSD y TSSP (figura 16) [24].

Los tiempos de carga en cada probeta fueron variando de 12- 24 horas y densidades de

corriente de entre 0,7-0,8 mA/mm² obteniéndose depósitos de hidruros de distintos espesores.

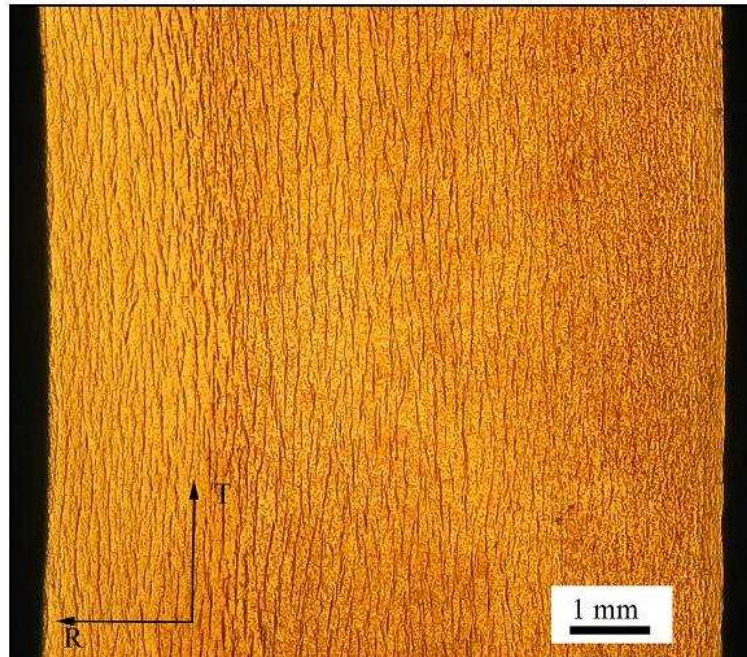


Figura 16. Homogenización de hidruros luego del tratamiento térmico a 400°C.

4.1.2.2. Método de carga gaseosa

La carga gaseosa se realizó en un equipo montado para tal fin, dicho equipo está formado por una cámara de cuarzo, donde se colocan las muestras, conectada a un sistema de vacío y a una fuente de hidrógeno. La cámara de cuarzo se encuentra dentro de un horno tubular eléctrico permitiendo de esta manera generar las condiciones térmicas.

El sistema de vacío está formado por dos bombas, una mecánica y otra bomba de alto vacío turbo molecular. Se realizaron sucesivas purgas con hidrógeno, luego de esto se cerró la cámara al sistema de bombas y se genera una sobrepresión de hidrógeno de 1 atm.

La fuente de hidrógeno fue un tubo de gas (Air Liquide N95) de pureza mayor o igual a 99,998 %. La temperatura dentro de la cámara se midió mediante una termocupla tipo K (cromel (aleación Ni-Cr) / alumel (aleación de Ni-Al)). Figura 17.

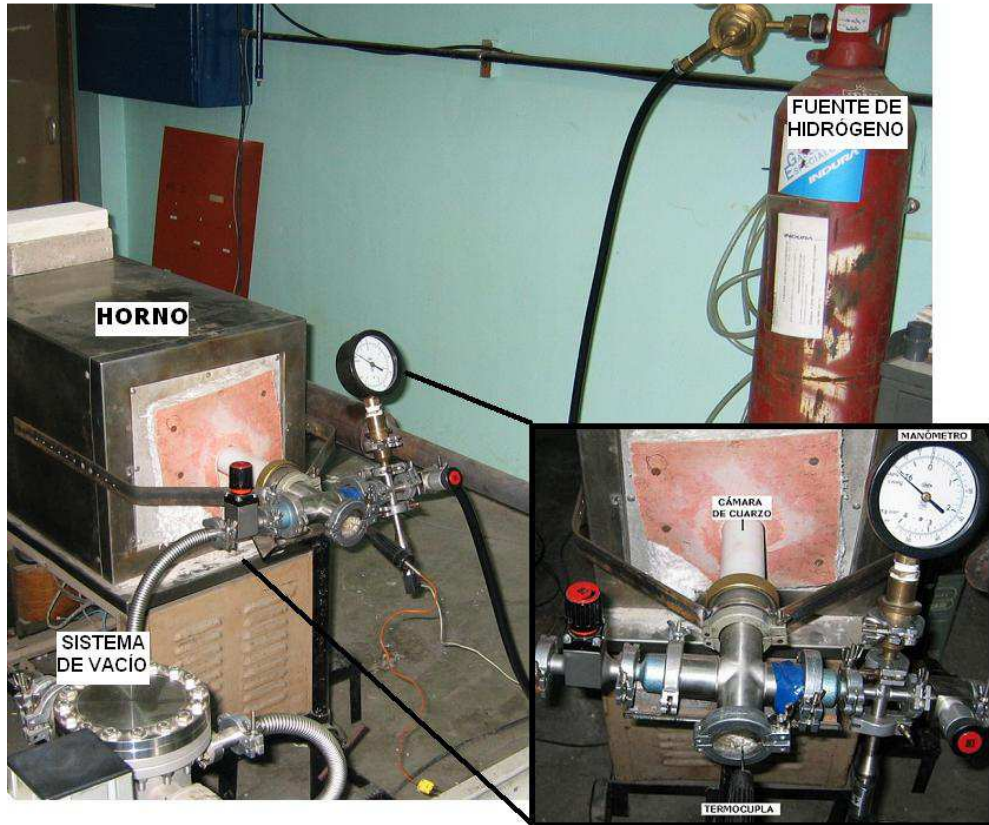


Figura 17. Dispositivo de carga gaseosa de hidrógeno. Se describen los componentes y un detalle de la entrada a la cámara de carga.

Las cargas de hidrógeno fueron realizadas en secciones de tubo (probeta) de Zr-2,5Nb de aproximadamente 80x4x3 mm. La preparación del material antes de la carga consistió en un pulido mecánico (hasta papel de grano 1200) de la superficie radial axial eliminando cualquier tipo de residuo en la superficie que pueda evitar una correcta adsorción y posterior absorción de hidrógeno.

Las probetas son introducidas en la cámara de cuarzo, se conecta al sistema de vacío y fuente de hidrógeno. Posteriormente se realizan sucesivas purgas con hidrógeno en la cámara y finalmente se incrementa la temperatura hasta 300°C de manera de generar una difusión de hidrógeno acorde a las concentraciones buscadas, el tiempo del tratamiento fue de 5 a 12 horas.

La temperatura máxima alcanzada y los tiempos del tratamiento son factores que deben considerarse por su importancia respecto de la transformación de la fase β Zr [37].

4.2. Equipo de Ensayo y montaje

El ensayo “cantiléver beam” es un ensayo de viga en voladizo, el equipo consiste de una mordaza fija que sujeta uno de los extremos de la probeta además de estar vinculado a una guía acústica que registra eventos que suceden durante el ensayo, el otro extremo de la probeta se encuentra soportado por un brazo de palanca mediante el cual se aplica el esfuerzo de tensión. Este esfuerzo se aplica mediante un motor solidario al brazo de palanca mediante sistema tornillo-rosca, el esfuerzo aplicado es controlado a través de una celda de carga (Figura 18).

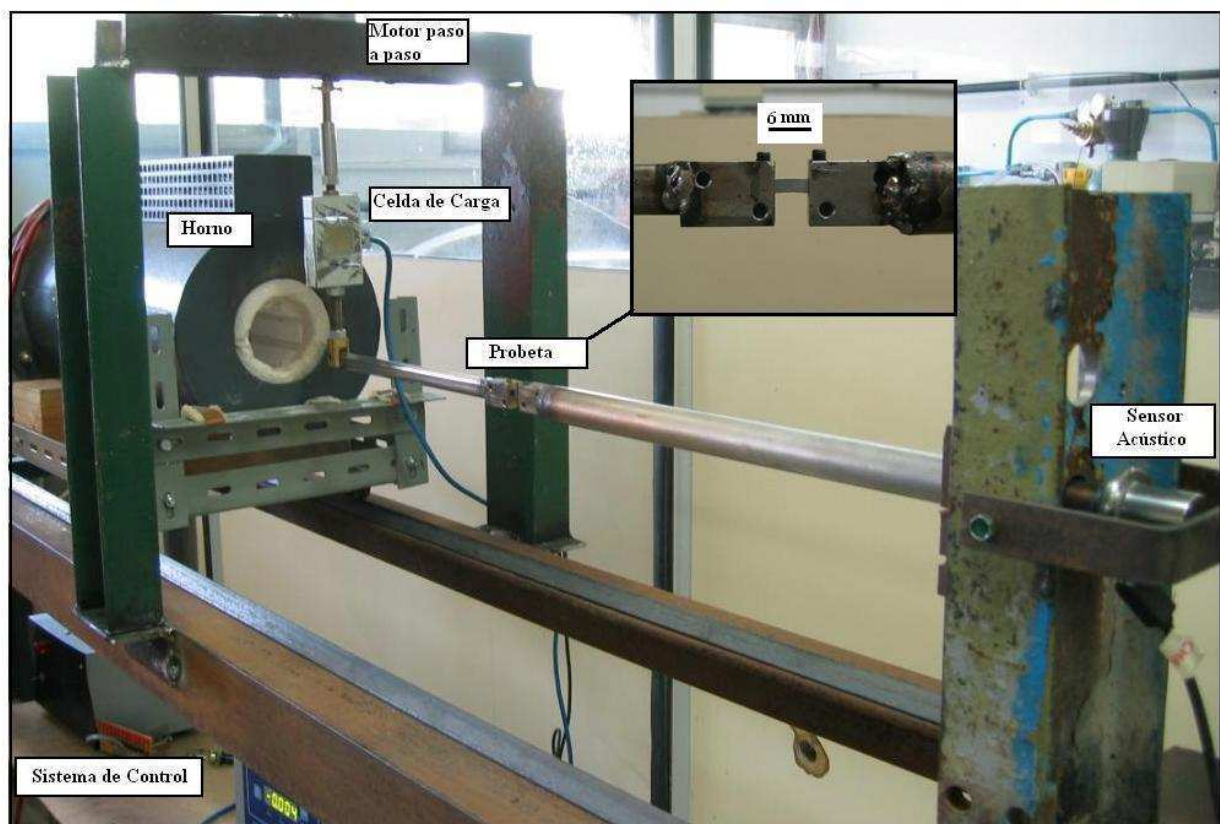


Figura 18. Sistema Experimental *Cantilever Beam*. Se observa un detalle de la zona liberada de la probeta luego de ser montada para el ensayo.

Al montar la probeta se deja liberada la zona central donde se encuentra la entalla con 3mm de cada lado. El sistema descrito se encuentra dentro de un horno eléctrico tubular con temperatura controlada mediante rampas térmicas programadas para el ensayo (Figura 18).

A partir de una carga inicial que determina la propagación inicial de la fisura, el método

consiste en ir disminuyendo la carga y controlando por emisión acústica el avance de la misma. El valor de K_I al cual la fisura se detiene es por definición K_{IH} . El valor de K_{IH} del material, según especificación [40], debe ser mayor que $7 \text{ MPa}/\text{m}^{1/2}$ obtenidos en un ensayo a Temperatura de 250°C . Este valor es en principio independiente del contenido de hidrógeno del material, aunque se toma como referencia un contenido de 80 wppm-H para este tipo de ensayos.

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

El sistema experimental acá expuesto es resultado de numerosas versiones anteriores las cuales permitieron, en base a los resultados que se obtenían, ir perfilando este diseño final que se muestra en este trabajo de tesis.

Como ejemplo de resultados del desarrollo del equipo podemos mencionar la observación de reorientación de hidruros debido a la tensión acumulada en la punta de la prefisura generada en la base de la entalla de la probeta (figura 19) [39].

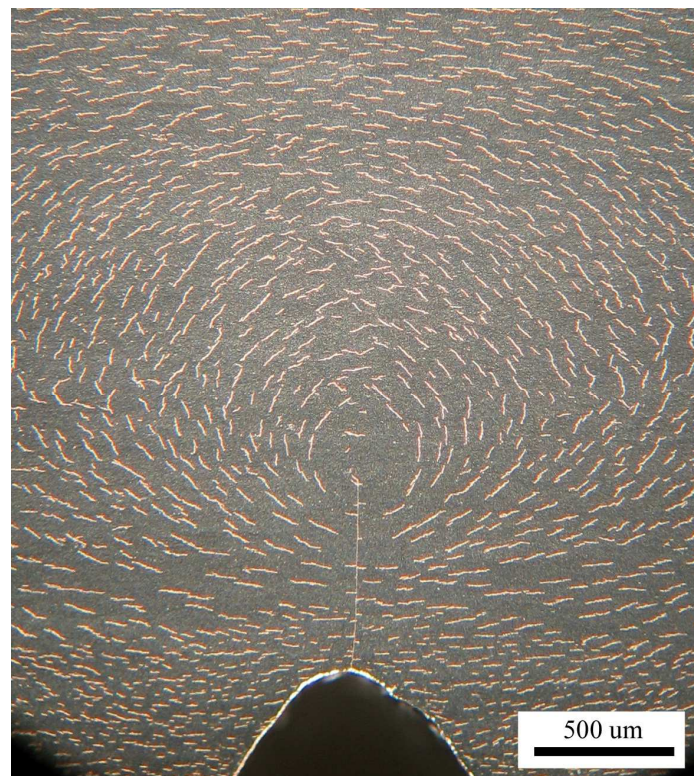


Figura 19. Reorientación de hidruros.

Otro resultado importante obtenido en ensayos previos fue la observación de la propagación a través de los hidruros como también la precipitación de estos en la punta

de la fisura.

En la figura 20 se puede observar como la fisura es asistida por hidruros precipitados radialmente.

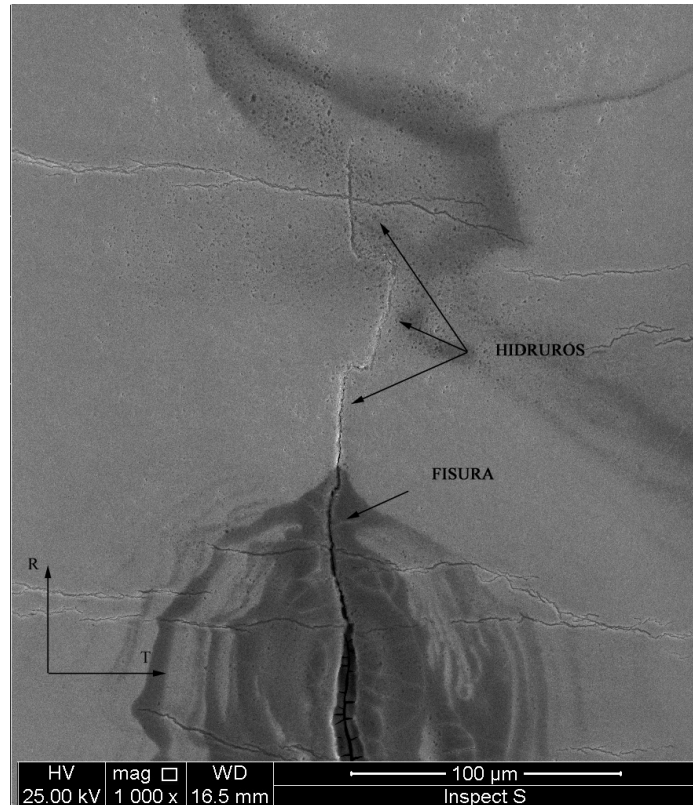


Figura 20. Detalle por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en la zona de la punta de la fisura.

4.3. Ciclo Térmico

En todos los ensayos se utilizó la misma rampa térmica la cual consiste en un calentamiento desde la temperatura ambiente de la probeta a una velocidad de 10°C/min hasta la temperatura máxima, que debe ser superior a la temperatura de disolución de los hidruros (TSSD), para la concentración de hidrógeno presente en las muestras. Una vez alcanzada la temperatura máxima se mantuvo durante 1020 minutos y luego se enfrió hasta la temperatura de ensayo a 1°C/min

Luego de una hora de alcanzada la temperatura de ensayo, se aplicó la carga a través del brazo de palanca. Se mantuvo la carga hasta el primer registro de emisión acústica que indica la propagación de la fisura, a partir de este punto se descendió paulatinamente la

carga controlando el arresto de la misma.

Una vez que la fisura se arrestó se detiene el ensayo apagando el horno y forzando el enfriamiento de manera de retener la orientación de los hidruros a la temperatura de ensayo.

El ciclo de temperatura se programó en un controlador, que permite mantener la temperatura deseada con un error de 2°C.

4.4. Sistema de Emisión Acústica

Se utilizaron dos sensores de banda ancha tipo piezoeléctricos en un rango de 100 -1000 kHz (PAC WD) acoplados con grasa de vacío. Uno de los sensores denominado principal se ubico sobre la guía acústica que conecta con la probeta y el otro sensor denominado guarda se coloco en la estructura de la máquina para utilizarlo como filtro de ruidos externos al experimento.

La colecta de la señal queda registrada y almacenada en una PC la cual tiene incorporada una placa de procesamiento de la señal captada por los sensores.

4.4.1. Guía Acústica

Para la elección de la guía acústica se practicaron sucesivas pruebas sobre probables guías de distintos materiales, geometrías y longitudes. Dichas pruebas consistieron en perturbaciones de rango de frecuencias similares a las emitidas por fracturas de hidruros [40] sobre las guías a una distancia entre sensor y centro de perturbación de 430 mm, generando curvas para cada una de ellas, las que posteriormente, se utilizaron para su elección.

En la medición solo fue necesario utilizar solo uno de los sensores.

Sobre cada guía se generó un total de treinta perturbaciones distribuidas en un intervalo de tiempo aproximado de 120 segundos graficando en número de cuentas adquiridas por perturbación, de esta manera la guía que mejor desempeño tuvo es la que mas cuenta acumulaba por perturbación.

4.4.2. Características geométricas de las guías acústicas

➤ Guía: A1

Geometría: cilíndrica de longitud 48 cm y diámetro 1,9 cm. Cilindro hueco.

Material: acero inoxidable.

➤ Guía: A2

Geometría: cilíndrica de longitud 48 cm y diámetro 1,9 cm. Cilindro macizo.

Material: acero inoxidable.

➤ Guía: A3

Geometría: cilíndrica de longitud 48 cm y diámetro 1,2 cm. Cilindro macizo.

Material: acero inoxidable.

➤ Guía: A4

Geometría: cilíndrica de longitud 120 cm y diámetro 3 cm. Cilindro hueco.

Material: acero inoxidable.

➤ Guía: A5

Brazo de palanca actual.

4.4.3. Experimental

Sobre la guía A1 se efectuaron dos mediciones debido a que en la primera medición el soporte del sensor presentaba un hueco en su parte central no permitiendo esto un acople óptimo, en la segunda medición se subsano este inconveniente. El gráfico se denomina A1-2.

En el caso de la guía A4 también se efectuaron dos mediciones, una de ellas se hizo manteniendo la guía sujeta mediante una mordaza metálica (guía A4) y la segunda aislando acústicamente mediante una mordaza de madera (guía A4-2).

Como último gráfico se exponen una medición efectuada sobre el brazo de palanca montado hasta el momento sobre la estructura del *cantiléver beam*, se realizó esta prueba para ver si podría tener un buen comportamiento acústico y así evitar su reemplazo por otra pieza que cumpla bien los dos roles, aplicar tensión y ser una buena guía acústica.

A continuación se exponen los gráficos obtenidos en base a las mediciones efectuadas a cada guía.



Figura 21. Registro de señal acústica en cada uno de los prototipos de guía acústica.

El mejor comportamiento acústico fue observado en la guía A4-2, un tubo cilíndrico hueco de 30 mm de diámetro de acero inoxidable, se redujo su longitud a 430 mm y en

uno de sus extremos se soldó una de las mordazas y en el otro extremo se soldó una plataforma que sirve de apoyo al sensor principal.

4.5. Análisis y caracterización de las muestras

Durante la preparación de las probetas se realizó un seguimiento de su microestructura de manera de tener un registro tanto del tamaño adecuado de la prefisura como del correcto ingreso de hidrógeno en el volumen del material.

Luego de ensayadas las probetas se debe inspeccionar el tamaño final de la fisura luego de la propagación así como también la superficie de fractura dato fundamental para la medición de KIH.

A continuación se hará una breve descripción de las principales características de las técnicas experimentales empleadas para el análisis antes descripto.

4.5.1. Microscopía óptica

Antes y después del ensayo se tomaron registros fotográficos por microscopía óptica y por MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de la superficie axial normal de la zona de la entalla lográndose observar la distribución homogénea de los hidruros, la forma de la prefisura, su propagación después del ensayo y la reorientación de los hidruros.

La superficie fue preparada metalográficamente para la caracterización y morfología de los hidruros y de la prefisura. Para el revelado de los hidruros se realizó un ataque químico, luego de un pulido mecánico hasta papel de grano 2400, con una solución de ácido láctico (45% en volumen), ácido nítrico (50 en volumen) y ácido fluorhídrico (5% en volumen).

Las superficies de fractura de las probetas, abiertas manualmente luego del ensayo, se observaron al microscopio/lupa y por MEB.

Para una correcta medición de la longitud final de propagación de fisura la medición se realiza sobre la superficie de fractura utilizando el método de los nueve puntos [41], además este dato sirve para la estimación de la velocidad de propagación. Otra característica relevante del fenómeno FDH son las estrías que se forman sobre la superficie de fractura durante el avance de la propagación que corresponden a zonas dúctiles donde se detiene la propagación y puede ser detectada por las técnicas de microscopía [42] (Figura 22).

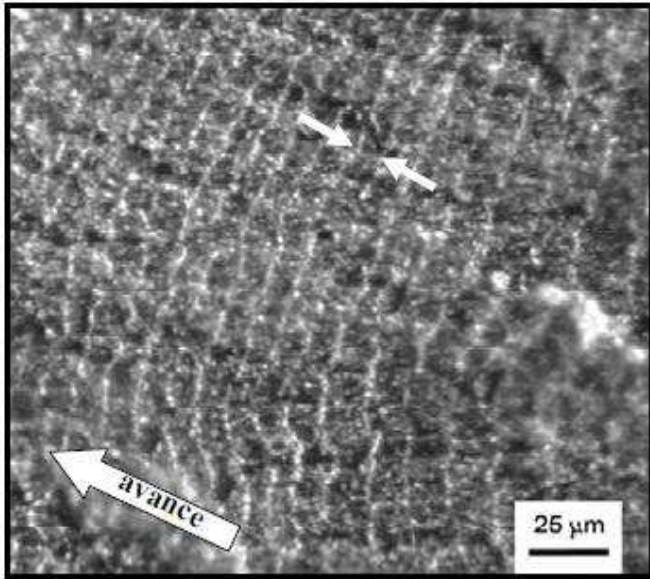


Figura 22. Estrías sobre una superficie de fractura, perpendiculares al avance de la fisura.

4.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la visualización de las superficies de las muestras con una magnificación de hasta 50000x. Su funcionamiento se basa en la generación de señales desde la superficie analizada al ser barrida por un haz de electrones de alta energía (10-50Kev). Estas señales debidamente detectadas, amplificadas y procesadas modulan la intensidad del haz de un tubo de rayos catódicos. La señal detectada corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. La variación de intensidad sobre la pantalla da una imagen de la topografía de la superficie analizada. Permite una gran profundidad de foco.

En el presente trabajo las probetas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) FEI INSPECT S50. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales del Centro Atómico Ezeiza.

Se observaron las superficies axiales normales y las superficies de fractura de las probetas ensayadas.

4.5.3. Mediciones de Hidrógeno por Cromatografía Gaseosa

Las mediciones del contenido de hidrógeno inicial de las muestras utilizadas se realizaron en un equipo cromatográfico LECO RH 404 [44]. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales del Centro Atómico Ezeiza. Este equipo funde la muestra y analiza los gases liberados. El

analizador determina el contenido de hidrógeno en muestras inorgánicas que requieren altas temperaturas de fusión de la muestra, de modo que los gases contenidos en su interior sean liberados y arrastrados por un gas carrier (gas de arrastre: argón), que posteriormente es analizado.

Luego de ser pesada, la muestra es colocada en un compartimento situado sobre un crisol de grafito en un horno de electrodos. Antes de comenzar con las mediciones se realiza un corto ciclo de purgas donde una corriente eléctrica pasa a través del crisol calentándolo hasta temperaturas cercanas a los 2000°C, mientras el gas de arrastre fluye sobre él para eliminar los gases contaminantes fuera del crisol.

La muestra se funde y los gases liberados se mezclan con el argón. El oxígeno reacciona con el grafito del crisol formando CO; también puede generarse algo de CO₂ dependiendo de la muestra y de la temperatura del crisol. Cualquier material indeseable es removido cuando el gas pasa a través de una serie de filtros. El gas de argón pasa a través de cobre caliente para eliminar el oxígeno y por filtros de anhídrona para remover el CO₂ y H₂O presentes. La mezcla de gases restantes pasa a través de virutas de vidrio para remover cualquier partícula de carbón o metal presente. Finalmente, la mezcla de gases atraviesa por un tamiz molecular donde los gases livianos (como el hidrógeno) pasan rápidamente quedando más retrasados gases de mayor peso molecular como el nitrógeno. Luego de que el hidrógeno es separado en la columna cromatográfica y detectado en una celda de conductividad térmica (un puente de Wheastone), los resultados son inmediatamente indicados en la pantalla.

El error en las mediciones es de alrededor 3 ppm para concentraciones menores a 100 ppm como en este caso.

4.5.4. 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 materiales de tubo de presión Zr-2,5Nb.

Para la determinación de la temperatura 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 [45].

Las mediciones calorimétricas se realizaron en un equipo diferencial Shimadzu DSC60 con un flujo de 30ml/min de nitrógeno. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento se realizaron a $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 40°C hasta 450°C para medir las curvas TSSD y TSSP.

CAPITULO 5

RESULTADOS PRELIMINARES

5.1. Introducción

Unas de las tareas más importantes en el desarrollo de este trabajo fue el montaje del equipo de ensayo “*Cantilever Beam*”.

Para ello se realizaron múltiples ensayos de tipo flexión a carga constante en probetas hidruradas de manera de reproducir los fenómenos descritos en la literatura relativos al comportamiento del material sometido a este tipo de esfuerzos (reorientación de hidruros, propagación de fisuras, etc.), además de evaluar órdenes de magnitud en lo que respecta a las variables tanto físicas como geométricas para el diseño y construcción del equipo y de lograr adquirir experiencia en el comportamiento del material como en la metodología y las técnicas de análisis.

Uno de los puntos a resaltar fue el logro del dominio de las técnicas en la incorporación de hidrógeno en la probeta. Las primeras pruebas se realizaron mediante el sistema de carga catódica y consistió en mantener constante la densidad de corriente y variar el tiempo de exposición de la probeta a la carga. Se observó que el espesor del depósito de hidruros sobre la superficie creció con el incrementó del tiempo de carga.

A continuación se exponen en orden cronológico los resultados que fueron marcando el camino que desembocó en un diseño de equipo adecuado para la medición del factor de intensificación de tensiones K_{IH} como también las características generales en la metodología de preparado de la probeta para ser ensayada más específicamente el incremento de concentración de hidrógeno. Para esto se presentan los resultados de seis probetas a las cuales se les aplicaron diferentes parámetros de carga de hidrógeno y a las que posteriormente se les practicaron las entallas y se las sometieron a diferentes esfuerzos de flexión. Se hicieron controles metalográficos y cromatográficos intermedios y finales para observar la evolución de la fisuración del material.

5.2. Primeros ensayos

Como se dijo anteriormente el incremento de concentración de hidrógeno en las probetas se realizó mediante la técnica de carga catódica, el tiempo de carga varió en cada probeta en intervalos de tiempo que fueron de entre 1 a 5 días y se trato de mantener constante la densidad de corriente en valores próximo a $1 \frac{mA}{mm^2}$. Para la difusión del hidrógeno en el volumen de la muestra, se les realizó a todas un tratamiento térmico de 400°C durante 24 horas. (Tabla 4).

Tabla 4. Características de los ensayos preliminares

Probeta	Densidad de Corriente (mA/mm ²)	Tiempo de Carga (Días)	Tratamiento Térmico de 24 hs a 400°C	Concentración de hidrógeno (%wppm)	Ensayo de Flexión
1	1	3	si	160	si
2	1,3	4	si	88	si
3	1	3	si	178	si
4	1	8 horas	si	-	si
5	1	8 horas	si	-	si
6	1	1	si	82	si

Para llevar un control del hidrógeno a ingresar en la probeta se realiza un seguimiento del espesor del depósito de hidruros sobre una de las superficies de la misma.

La superficie axial normal fue la elegida para el análisis.

Con el objetivo de revelar y poder medir el espesor del depósito se preparó la superficie metalográficamente y para un contraste y revelado de la capa de hidruro se realizó un ataque químico con una solución de ácido láctico (45% en volumen), ácido nítrico (50 en volumen) y ácido fluorhídrico (5% en volumen).

Se pudo comprobar que a medida que se incrementaba el tiempo de carga, manteniendo constante la densidad de corriente, el espesor de la capa de hidruro aumentaba. (Figura 23).

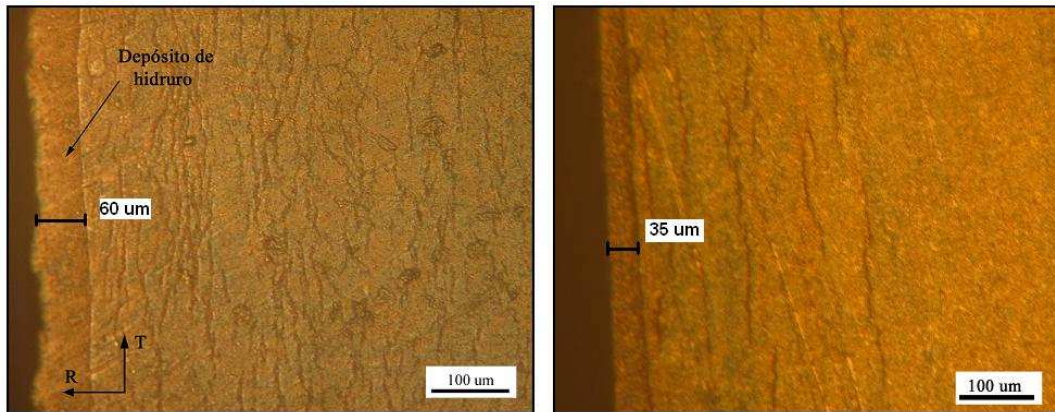


Figura 23. Detalle que indica el crecimiento del espesor de la capa de hidruro en dos probetas distintas.

En la figura 23 se expone el crecimiento del espesor de la capa de hidruros en dos probetas distintas, la imagen de la izquierda corresponde a la probeta número 3 que estuvo expuesta a carga catódica durante el transcurso de 3 días a una densidad de corriente constante de $1 \frac{mA}{mm^2}$ lográndose una capa de espesor promedio de 60 μm , la imagen de la derecha corresponde a una probeta que se sometió a un tiempo de carga de 1 día a la misma densidad de corriente obteniéndose una capa de espesor de 35 μm . No se observaron cambios en el espesor debido a la variación de la densidad de corriente.

La concentración de hidrógeno final de la probeta no depende del espesor del depósito de hidruros que solo contribuye a proveer de hidrógeno en el momento del tratamiento térmico de difusión debido a que la temperatura a la que se realiza este tratamiento fija la cantidad de hidrógeno a ingresar en la matriz de la probeta, pero debemos asegurarnos que este depósito se encuentre presente para garantizar la concentración final de hidrógeno en la muestra [24].

El siguiente paso fue someter a las probetas a un tratamiento térmico de 24 horas a una temperatura de 400°C de manera de generar una disolución y posterior difusión del hidrógeno. Una vez que se cuenta con la probeta hidrurada se le practica una entalla en la zona central interna (Capítulo 4).

Por último se monta la probeta en el equipo, se enciende el horno con la respectiva rampa térmica que en estos primeros ensayos tuvo como temperatura de trabajo, es decir la temperatura en el momento de aplicación de la carga, también denominado temperatura de ensayo de 300°C y en otros casos de 400°C.

La carga aplicada flexiona la probeta y genera tensiones en la entalla produciendo el fenómeno buscado.

El equipo para estos primeros ensayos se muestra en el esquema de la figura 24.

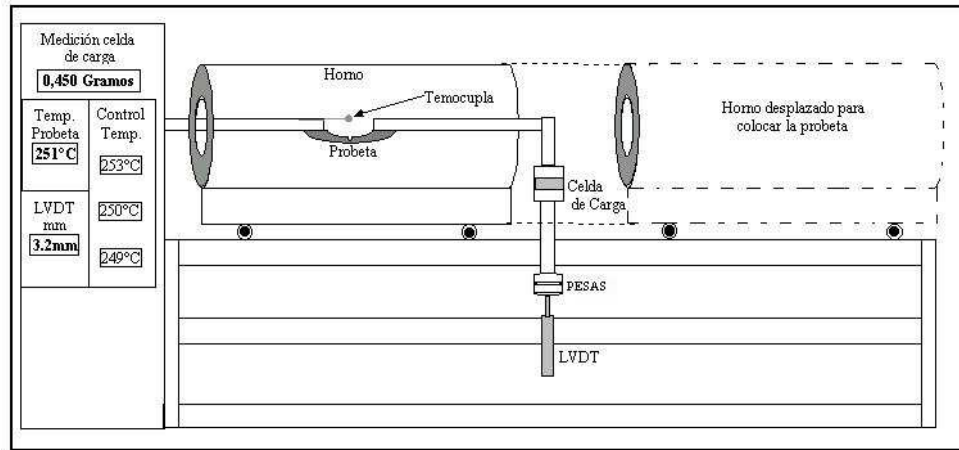


Figura 24. Diseño esquemático del aparato para los ensayos de FDH.

El equipo consiste en un horno tubular con un controlador de temperatura incorporado el cual puede generar rampas térmicas acordes al ensayo. Por una de las bocas del horno se introduce un soporte que contiene en su punta una mordaza donde se sujeta la probeta. En el otro extremo la probeta está vinculada a un brazo de balanza que es solidario a una celda de carga. El desplazamiento del brazo, que indicaría una probable apertura de la entalla producto del crecimiento de la fisura, está controlado por un *transformador diferencial de variación lineal* (LVDT, siglas en inglés) el cual es un transductor utilizado para medir desplazamientos lineales. Tanto los datos de desplazamientos como de variación de temperatura son registrados y almacenados en una PC para su posterior análisis.

5.3. Resultados de los primeros ensayos

Probeta 1

En esta primera probeta se realizó una carga catódica de 3 días y un posterior tratamiento térmico a 400°C para homogenización de hidruros en todo el volumen de la muestra, mediciones posteriores de concentración de hidrógeno arrojan un valor de 160 % wppm. (Figura 25).

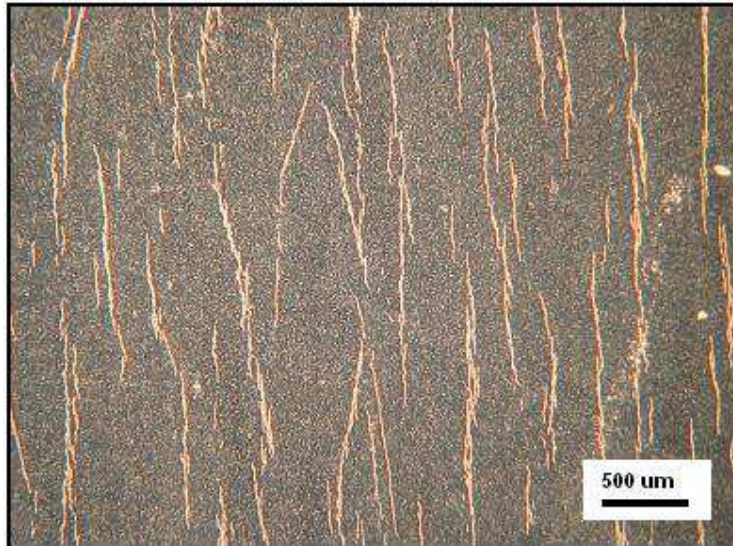
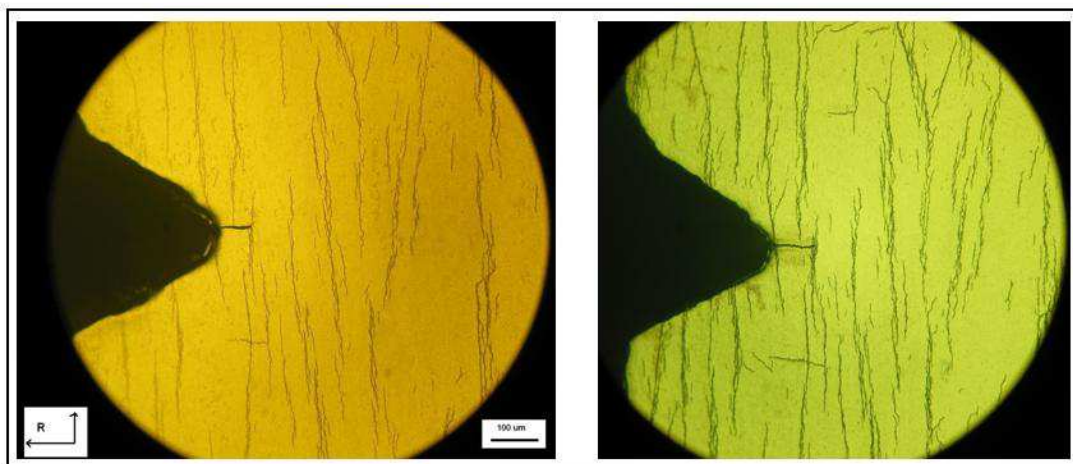


Figura 25. Homogenización de hidruros luego del tratamiento térmico.

Luego de esto se le practicó una entalla en la zona central interna de la superficie transversal y fue ensayada a carga constante con un K_I inicial de $8 \text{ MPa/m}^{1/2}$ a una temperatura de 300°C .

Del estudio de superficie luego del ensayo se observa una pequeña fisura en la base de la entalla producto de la reorientación de hidruros en esa zona y posterior fractura de los mismos. Además se puede apreciar reorientación en otras zonas pero no se logró la propagación de la fisura. Figura 26-a.

Posteriormente al análisis la probeta fue nuevamente ensayada bajo las mismas condiciones tratando de lograr la propagación sin resultados salvo una mayor reorientación de hidruros. Figura 26-b.



(a)

(b)

Figura 26. Detalle de la zona de la entalla luego del primer ensayo (a) y del segundo ensayo (b). Imagen óptica en campo claro.

Se realiza un tercer ensayo sobre esta probeta para lograr observar la difusión y precipitación de hidrógeno en la punta de la fisura, para esto se elevó la temperatura de ensayo a 400°C obteniéndose los resultados esperados. (Figura 27).

La figura 27 muestra un incremento de hidruros precipitados en la punta de la fisura, esto se debió al aumento de la temperatura que genera un incremento en la fuerza impulsora de la difusión.

Se observan en la figura dos detalles ampliados de la zona de punta de fisura, uno de ellos corresponde a una imagen óptica en campo claro (abajo) y en campo oscuro (arriba).

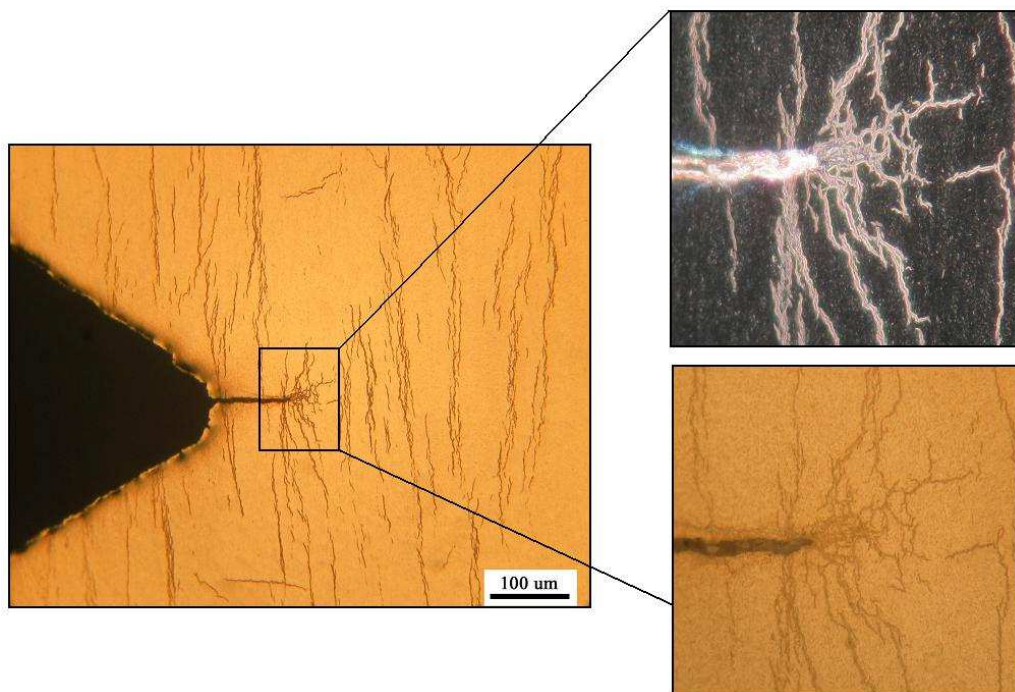


Figura 27. Detalle de precipitados de hidruros en la punta de la fisura

Probeta número 2

La segunda probeta estuvo durante 4 días a carga catódica con una densidad de corriente de $1,3 \frac{mA}{mm^2}$ y tuvo un tratamiento térmico de 24 horas a 400°C. A pesar de que el tiempo de carga y el tratamiento térmico fue similar a la probeta anterior la mediciones de concentración de hidrógeno arroja un valor medio de 88 %wppm, esto posiblemente de deba a que el depósito de hidruros sobre la superficie de la muestra resulto

insuficiente para alcanzar proveer de hidrógeno a la probeta durante el tratamiento térmico de 400°C [24].

Luego de esto se aplicaron las mismas condiciones de tensión que en el ensayo anterior. Se exhibe reorientación de hidruros en la zona de la entalla. (Figura 28).

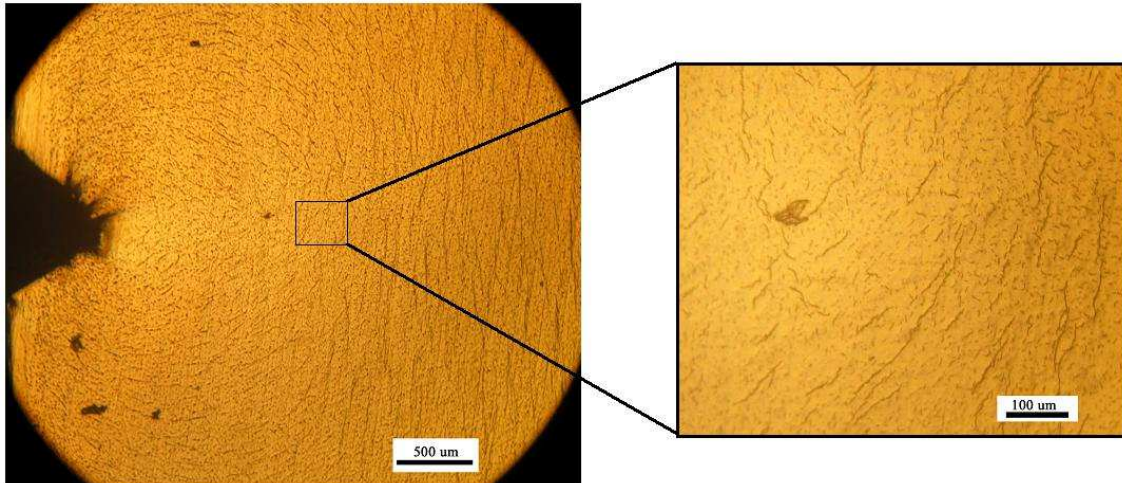


Figura 28. Detalle de la reorientación de hidruros en la zona de la entalla. Imagen óptica en campo claro.

Probeta número 3

En este caso se hizo un seguimiento más detallado del proceso de preparado y análisis de la probeta antes y después de ser ensayada.

La incorporación de hidrógeno fue una de las más elevadas obteniendo valores de concentración de 178 % wppm.

Se realizó un estudio superficial evaluando el depósito de hidruro sobre las superficies transversales luego del ensayo. (Figura 29).

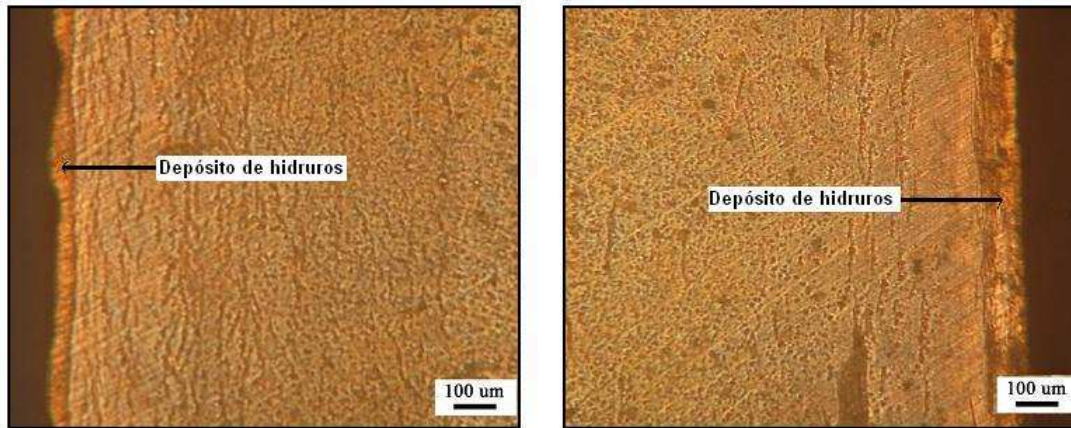


Figura 29. Microscopía óptica de la superficie axial normal de la probeta. Se observa el depósito de hidruros en las dos superficies transversales

Luego del tratamiento térmico de difusión se le practico una entalla en la zona central radial normal de la probeta por medio de un torno fresado de aproximadamente 0,6 mm de profundidad.

La probeta fue ensayada más de una vez a una temperatura de 250°C para observar la morfología de hidruros a diferentes cargas aplicadas, reorientación, el inicio y la propagación de fisuras e indicios de deformación plástica.

El primer ensayo fue realizado durante un tiempo de 2 horas con un factor de intensificación de tensiones $K_I = 14 \text{ MPa/m}^{1/2}$ inicial.

En zona de la entalla, lugar de máxima acumulación de tensiones, se observo reorientación de hidruros en dirección radial (R) como fractura tanto de los reorientados como los originales en dirección transversal (T) (Figura 30).

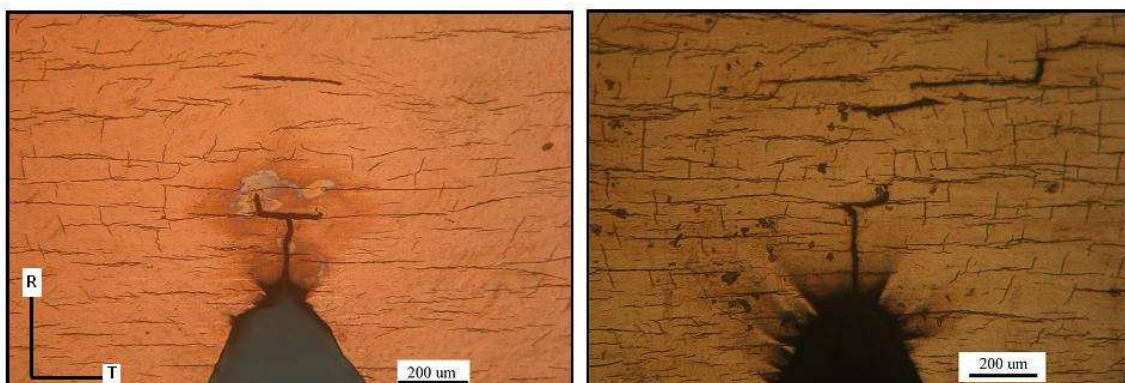


Figura 30. Imagen óptica la zona de la entalla de ambas superficies axiales normales. Se observa reorientación de hidruros y fisuración de hidruros.

Una vez terminado el análisis superficial la probeta es ensayada nuevamente bajo las mismas condiciones salvo que ahora se realiza un registro de la temperatura y control de apertura de la boca de la entalla lo que permite registrar la propagación de la fisura. El control de la apertura se realizó mediante LVDT que se ubica solidario al brazo de palanca que aplica el momento sobre la probeta.

El mecanismo de medición con LVDT solo fue usado a modo de prueba en los primeros ensayos.

Al ser carga constante la que se aplica el valor de K_I inicial, una vez que la fisura comenzó a propagarse, el valor de K_I crece hasta fracturar totalmente la probeta. (Figura 31).

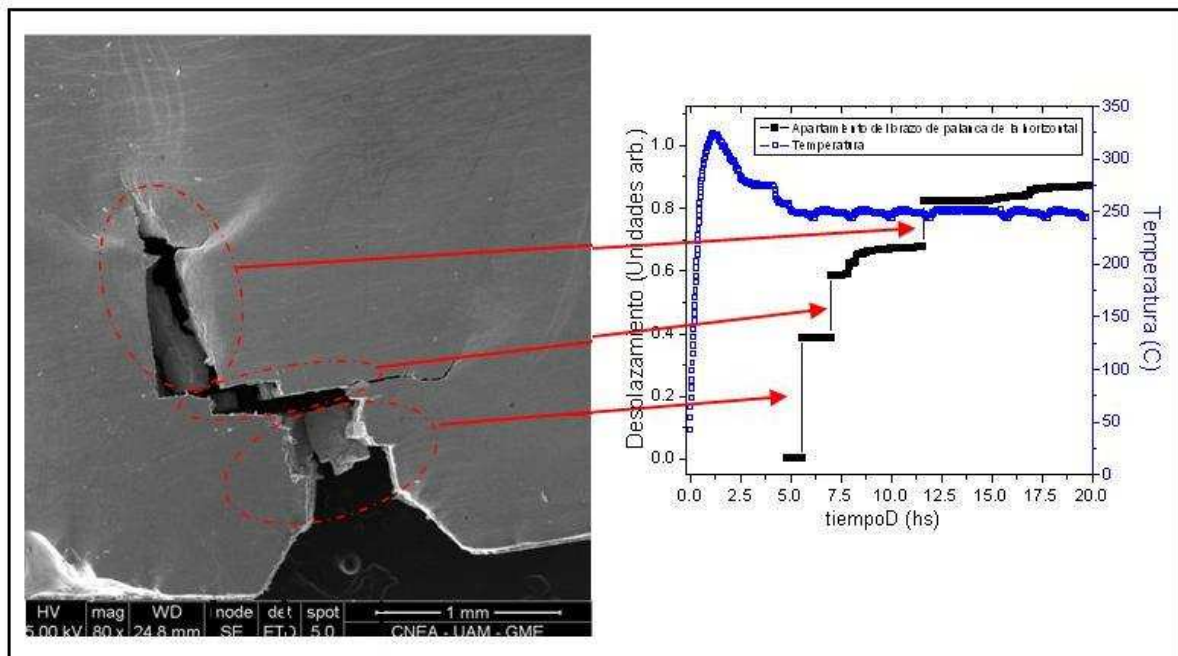


Figura 31. Desplazamiento del brazo de palanca versus tiempo (*der.*). Las discontinuidades en la curva pueden asociarse a los avances de la propagación de la fisura (*izq.*).

Se puede observar que la propagación no sigue una línea recta en dirección radial sino que se da en forma escalonada siguiendo un camino radial-transversal.

Es interesante comparar el gráfico de desplazamiento del brazo de palanca con la imagen de MEB de la zona de fractura. En la figura 31 tenemos hacia la derecha el gráfico de desplazamiento del brazo de palanca (curva negra) y la evolución de la temperatura (curva azul) y hacia la izquierda una imagen de MEB de la zona de fractura.

Las discontinuidades que se observan en la curva de desplazamiento, tres en total, coinciden con los tres avances sucesivos de la fisura.

La curva azul referida a la evolución térmica del ensayo indica una temperatura máxima de 325°C que actúa disolviendo los hidruros y luego se descende hasta la temperatura de ensayo de 250°C.

Un estudio superficial mediante microscopia óptica sobre la fractura muestra señales claras de deformación plástica debido al elevado valor de K_I una vez que crece la propagación y disminuye el ligamento remanente de la probeta (Figura 32).

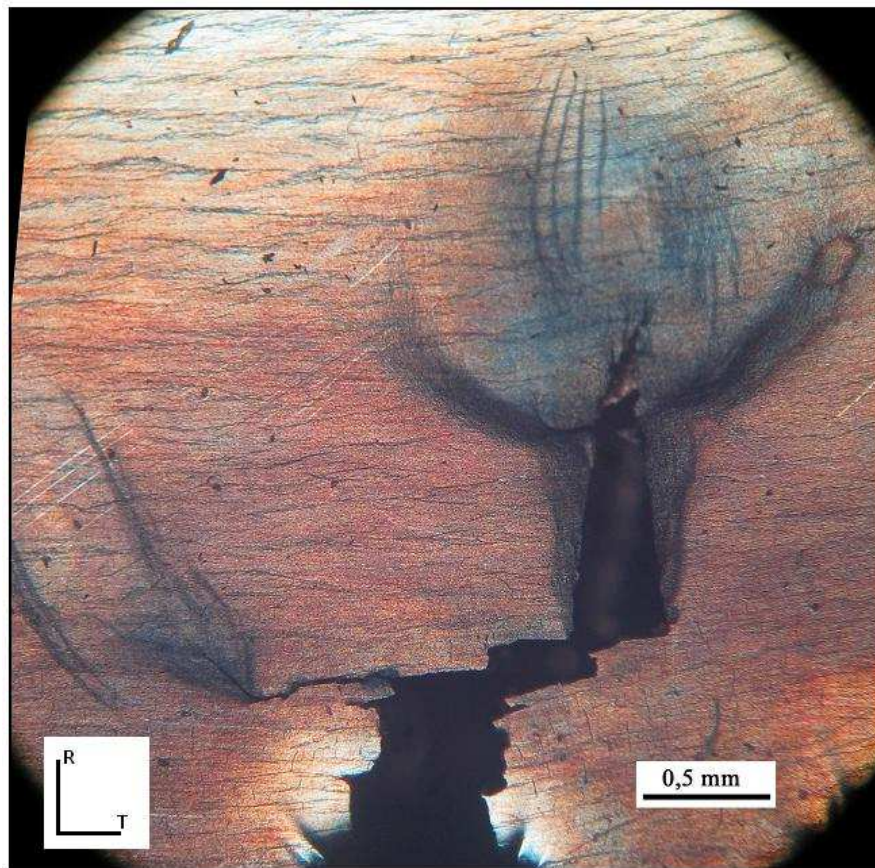


Figura 32. Imagen óptica de la superficie de fractura sin preparado metalográfico.

La superficie no cuenta con un preparado metalográfico dejando al descubierto tanto la oxidación superficial debida a la temperatura de ensayo y defectos superficiales propios de la fractura (deformación plástica).

Se puede apreciar la forma de avance de la fisura llegando a fracturar la probeta, las bandas oscuras se deben al bajo relieve capturado por el microscopio óptico y que obedecen al material comprimido por la deformación plástica que acompaña a la punta de la fisura a medida que penetra en el espesor de la probeta, ya que al disminuir el

ligamento remanente y mantenerse constante el momento flector, la tensión aplicada aumenta.

Con el objetivo de estudiar en detalle la región de fractura se tomaron imágenes con Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), se trato de ver si las fisuras se propagan a través de los hidruros precipitados en el material. (Figura 33)

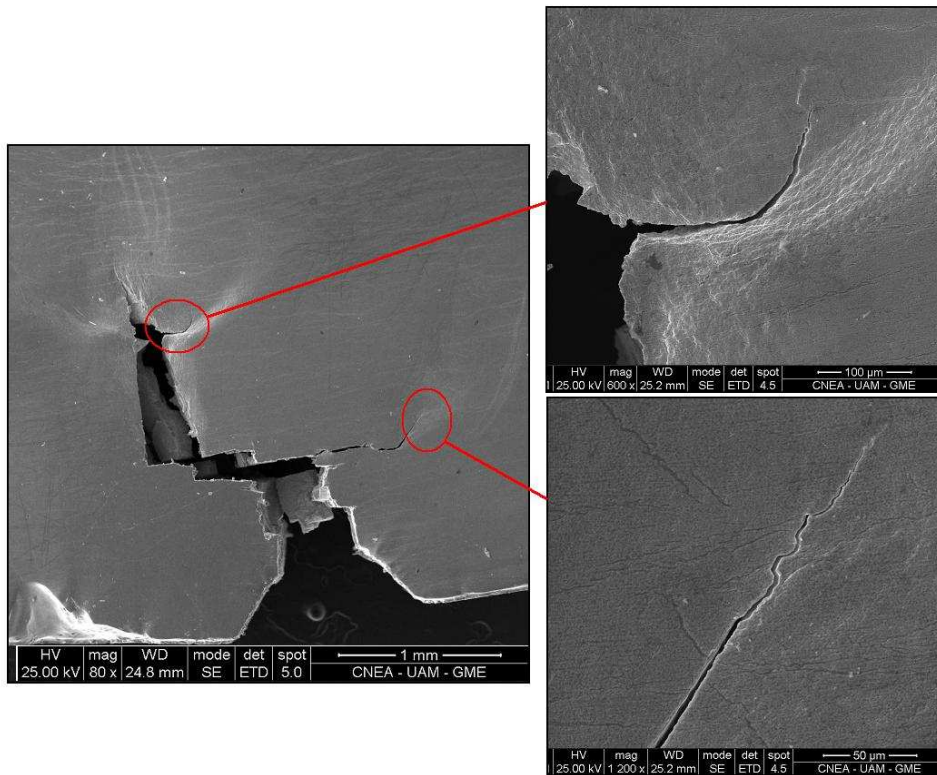


Figura 33. Detalle de MEB de las zonas de propagación de fisuras.

No se distingue con claridad si la propagación se ve asistida por estos precipitados ya que no se los observa en la punta de las fisuras de la fractura, esto puede deberse a que la capa superficial de oxido dificulta la observación.

Lo que se logra ver con claridad es que los hidruros presentan gran fragilidad ya que muchos de ellos se encuentran fracturados (Figura 34).

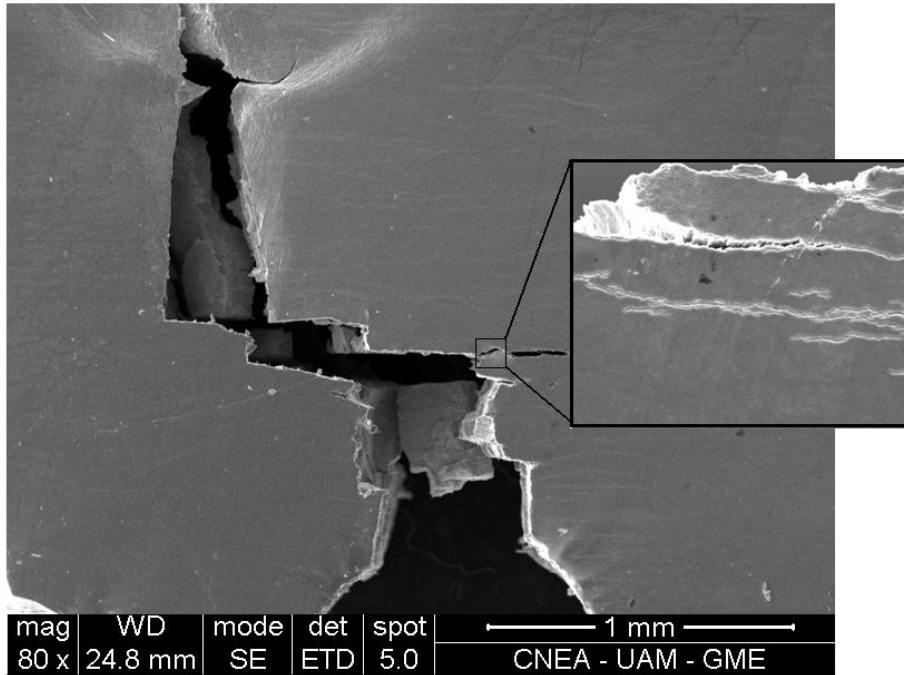


Figura 34. Detalle de hidruros fracturados. Imagen MEB.

Luego del registro de MEB la zona fue preparada metalográficamente y atacada químicamente de manera de revelar los hidruros y ver la reorientación debido a los gradientes de tensión en la zona sin el inconveniente de la capa de óxido. Se realizó el registro mediante microscopía óptica. (Figura 35).

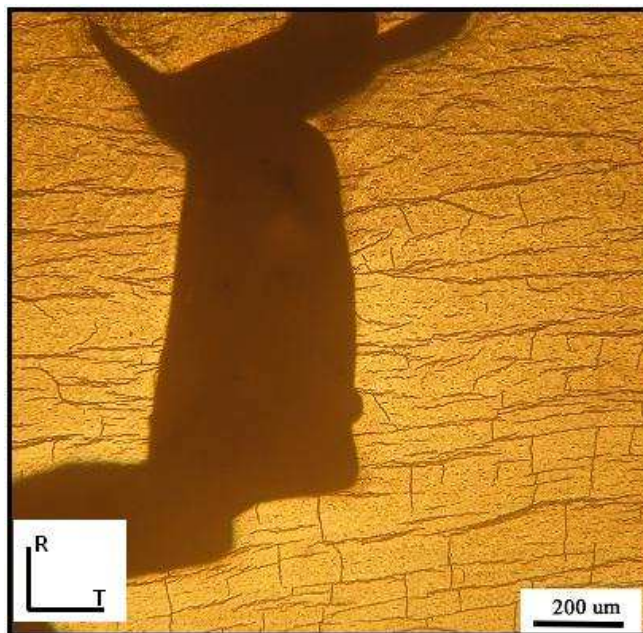


Figura 35. Imagen óptica en campo claro de la zona de fractura. Se observan hidruros radiales y transversales.

Los resultados anteriores muestran una falta de simetría del sistema experimental generando un desbalance de la carga que aplica una tensión en la probeta que no se ajusta a un modo de apertura tipo I (Ver capítulo 3), esto se ve reflejado en la propagación de la fisura que sigue una trayectoria en forma escalonada alternado dirección radial y transversal.

Se soluciono este problema mediante un alineado del brazo que aplica la tensión en el mismo plano en donde se encuentra la probeta. Además de mejoras desde el punto de vista mecánico en la forma de las mordazas que ajustan a la muestra.

Luego de estas correcciones al equipo se continuaron con los ensayos.

Probeta 4

A esta probeta se la practica una fisura en la base de la entalla de manera de obtener una mayor tensión en esa zona. La fisura fue generada mediante fatiga mecánica utilizando el equipo de prefisura diseñado para tal fin y descrito en el capítulo 4.

Se obtuvo una fisura de longitud homogénea en el volumen de la probeta. (Figura 36)

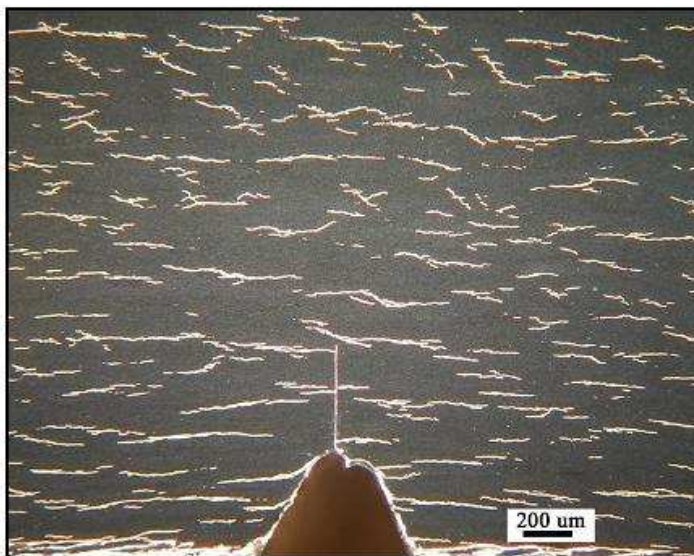


Figura 36. Imagen óptica en campo oscuro de la zona de la entalla. Se observa homogenización de hidruros, entalla en dirección radial.

La rampa de temperatura consistió en una temperatura máxima de 300°C que se mantuvo durante 90 minutos para la disolución de los hidruros, luego se descendió a una velocidad de 0,5 °C/min hasta la temperatura de ensayo de 250°C manteniéndose durante 500 minutos (Figura 37).

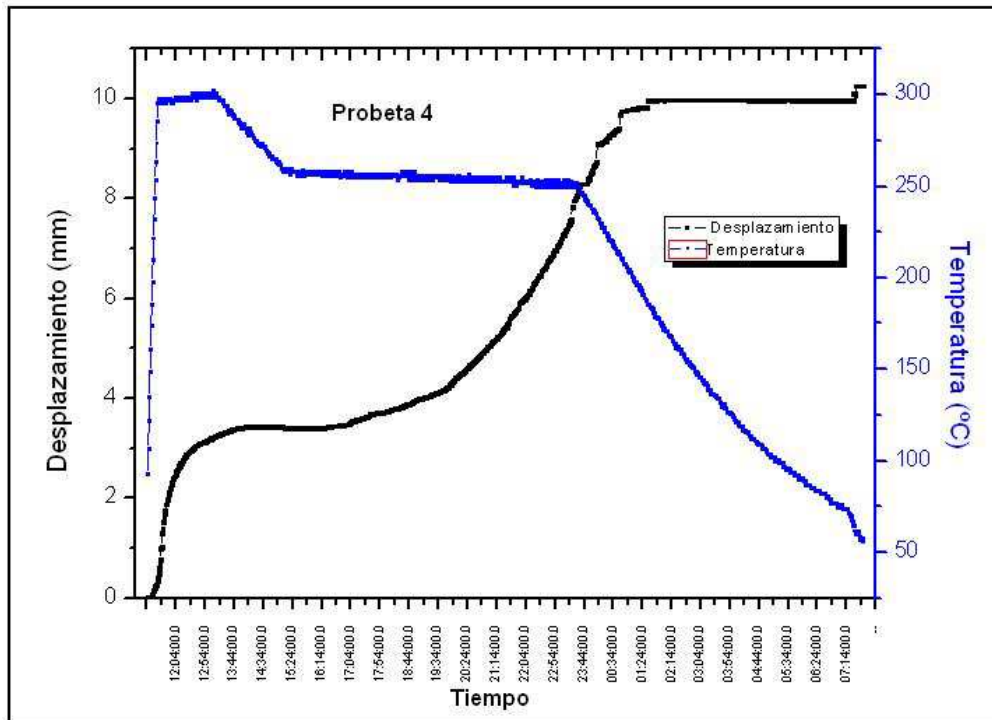


Figura 37. Evolución de la propagación de la fisura (curva negra) y rampa térmica (curva azul) de ensayo en función del tiempo

Se aplicó un factor de intensificación inicial K_I de $8 \text{ MPa/m}^{1/2}$ obteniéndose una propagación lineal en dirección radial de la fisura, se observó deformación plástica en el recorrido de la fisura debido al incremento de K_I y reorientación de hidruros. (Figura 38).

La curva de desplazamiento presenta un punto de inflexión a la hora de iniciado el ensayo, se puede atribuir el crecimiento de la curva antes de este punto a la apertura de la entalla por deformación elástica del material y luego del punto de inflexión el crecimiento se debe a la apertura de la entalla por propagación de la fisura.

El ensayo es detenido retirando la carga luego de culminado el tiempo de temperatura de trabajo.

A pesar del preparado metalográfico y ataque químico para revelado de hidruros en la zona de fractura se logra observar que continúa presente una importante zona de deformación plástica impidiendo distinguir el final de la propagación. (Figura 38 *izq.*)

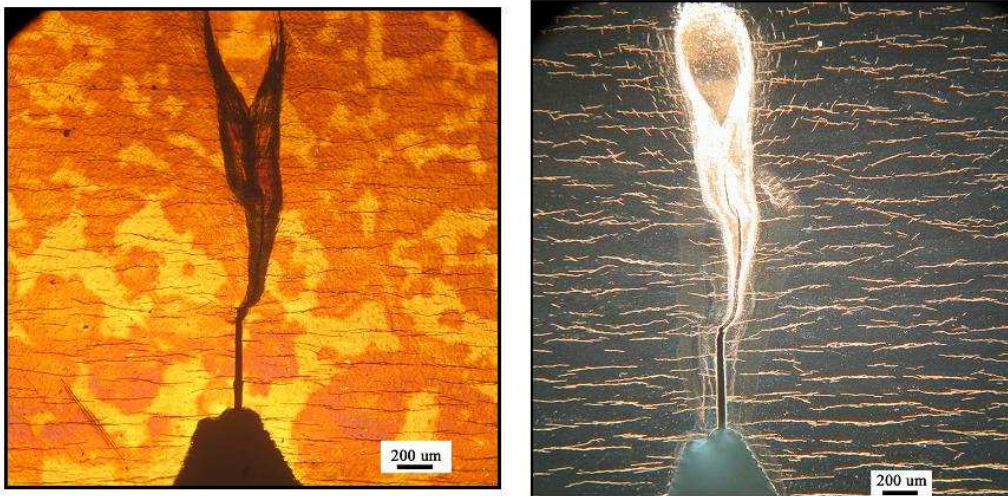


Figura 38. Micrografía óptica en campo claro de la zona de fractura luego del ensayo (*imagen izq.*) y la misma superficie en campo oscuro luego de metalografía y ataque químico. (*Imagen der.*).

Es por esto que se realiza un nuevo desbaste de la superficie mediante sucesivos pulidos mecánicos y un posterior ataque químico para revelado de hidruros logrando descubrir totalmente la propagación de la fisura. (Figura 39)

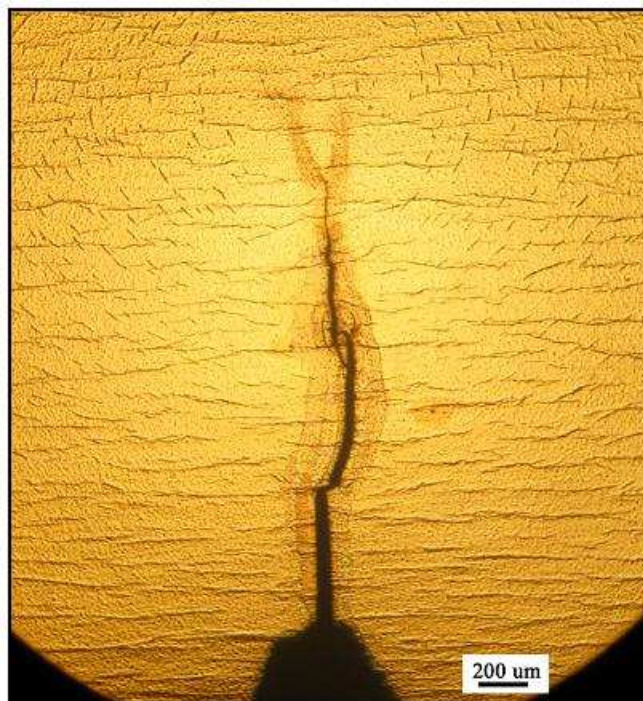


Figura 39. Micrografía óptica en campo claro de la superficie de fractura

Una de las razones por la cual la fisura se detiene no necesariamente responde al retiro de la carga de ensayo sino que también se puede dar por un endurecimiento del material generado por la deformación plástica [30].

Este efecto de endurecimiento se puede apreciar en el comportamiento de la probeta número 5 el cual presenta un cambio en la dirección de propagación de la fisura rodeando la zona de deformación plástica.

Probeta 5

Las condiciones en este ensayo fueron las mismas que en el caso anterior.

La fisura presenta un cambio en la dirección de propagación rodeando la zona de deformación plástica. Este cambio se debe al endurecimiento del material por deformación plástica (Figura 40).

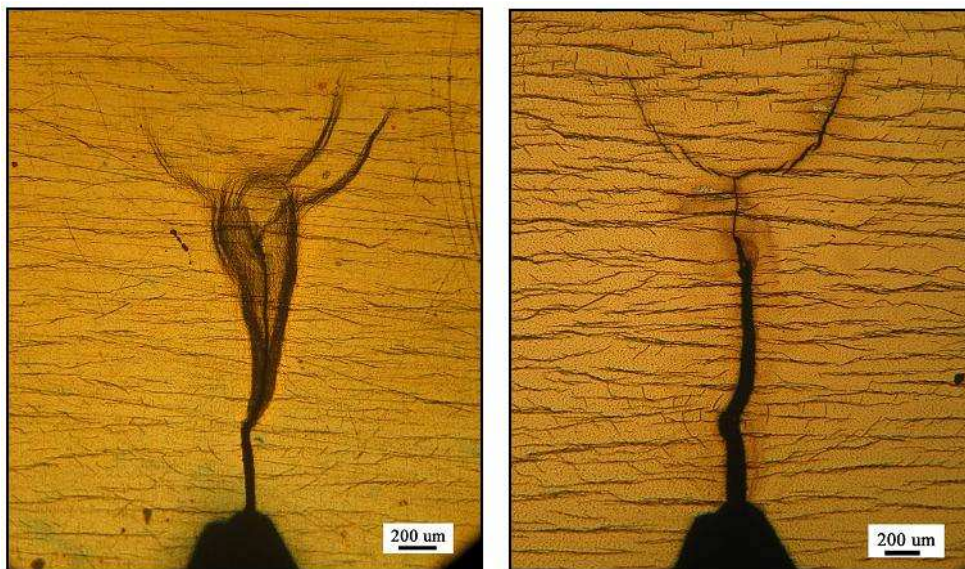


Figura 40. Micrografía óptica en campo claro de la superficie de fractura antes (*izq.*) y después (*der.*) de pulido y ataque químico para revelado de hidruros.

Probeta 6

El objetivo en este ensayo fue hacer un estudio de la superficie de fractura de manera de tratar de identificar las superficies que puedan ser características de fisuras asistidas por hidruros y diferenciarlas de lo que serían fracturas dúctiles o frágiles.

Además de esto se realizó una medición de calorimetría diferencial de barrido de manera de medir las temperaturas de precipitación y disolución y así calcular la concentración de hidrógeno permitiendo tener un valor que pueda corroborar con los datos de medición de concentración de hidrógeno por cromatografía.

Se incorporó hidrógeno por carga catódica y un posterior tratamiento térmico de difusión a 400°C.

Las mediciones de hidrógeno por cromatografía arroja un valor medio de 82% wppm.

La medición de calorimetría se realizó posterior al ensayo en un fragmento de la probeta de un peso de 100 mg. La muestra fue pulida para evitar restos de óxido y desengrasada con acetona por ultrasonido.

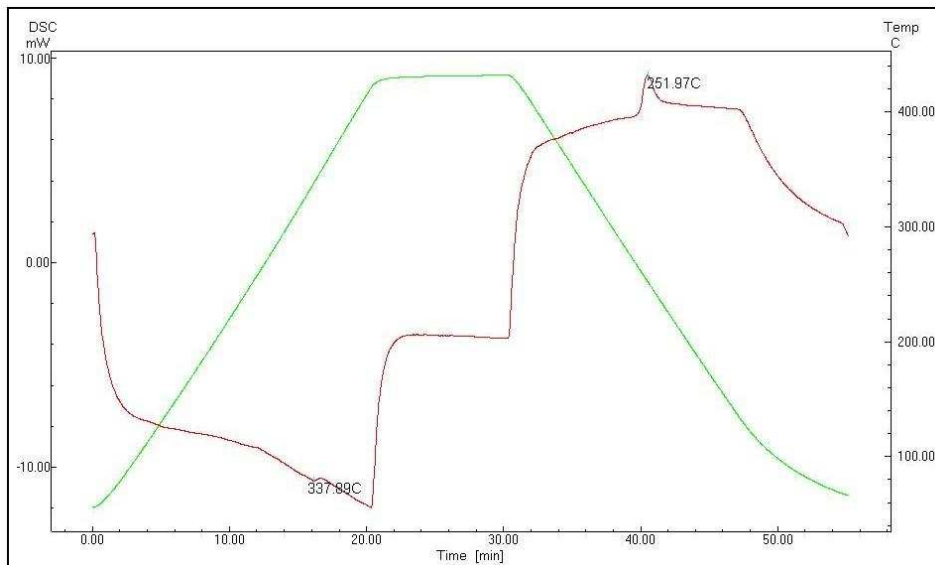


Figura 41. Curva DSC. (—) curva térmica. (—) curva de energía.

La curva de energía obtenida presenta en la etapa de calentamiento un pequeño pico endotérmico a los 337,89°C, antes de que sufra cambio por máxima temperatura, el cual indica la disolución del hidrógeno contenido en la muestra. Los criterios para la elección del pico son variados y en muchos casos bastante refinados, el valor que se mide lo utilizamos para promediar y comparar con los datos obtenidos por cromatografía a la vez de contar con una nueva técnica (Figura 41).

Para la temperatura de precipitación obtenemos el valor de 251,97°C que responde a un pico exotérmico.

Extrapolando estos valores en las curvas de precipitación y disolución obtenemos un valor medio de 95 %wppm el cuál es próximo a el valor obtenido por cromatografía [24].

Estos datos permiten acercarnos al valor verdadero de concentración de hidrógeno en la probeta.

La propagación de la fisura se dio en todo el volumen de la muestra observándose gran deformación plástica en la punta de la misma, similar a los casos anteriores, posteriormente fue fracturada manualmente y se analizó la superficie de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 42).

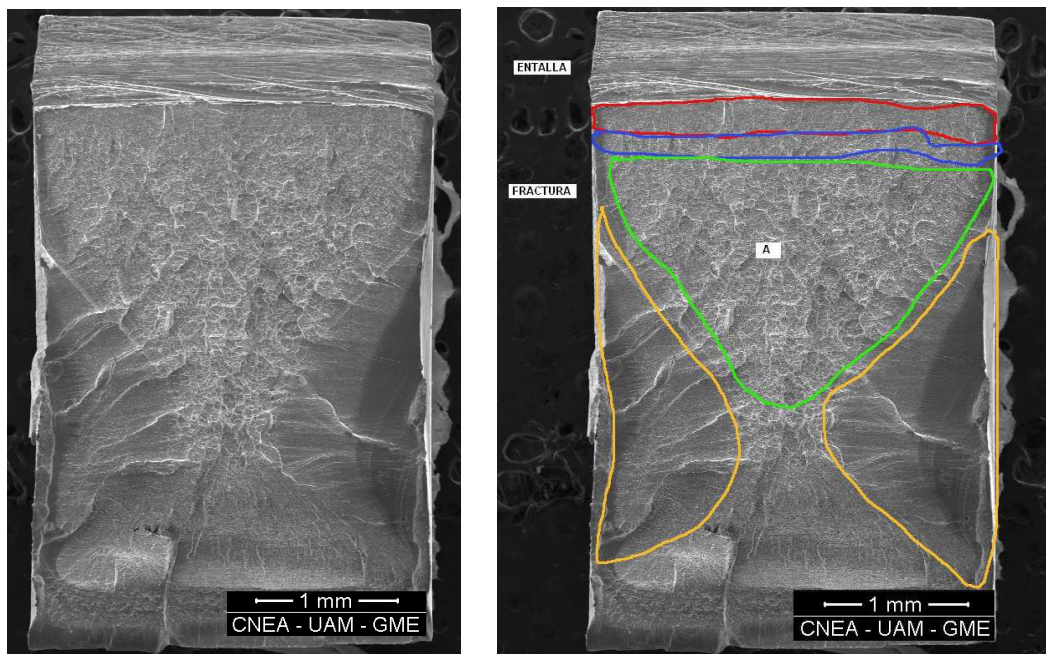


Figura 42. Imagen MEB de la superficie de fractura, se delinearían cuatro zonas que responderían a distintos tipos de fractura.

A diferencia de la probeta anterior esta no cuenta con prefisura.

Del análisis de la superficie de fractura surgen cuatro regiones preponderantes que fueron delineadas respectivamente con color rojo, azul verde y amarillo.

En la zona de la base de la entalla, marcado con rojo, se observa una superficie de tipo frágil que respondería a un crecimiento por precipitados de hidruros en dirección radial. La zona en azul parecería ser una transición entre fractura frágil-dúctil. Estas primeras regiones nos está dando la pauta que efectivamente se da la precipitación de hidruros en dirección radial de la probeta en la base de la entalla.

La zona en verde el crecimiento es típicamente dúctil, finalmente las zonas en amarillo corresponderían al típico desgarramiento de final de ensayo.

La zona en amarillo tiene además una superficie de fractura frágil debido a que esta región corresponde a la zona de mayor acumulación de deformación plástica y el material se encuentra endurecido.

5.4. Conclusiones Preliminares

Con los resultados obtenidos hasta ahora observamos los dos siguientes inconvenientes para completar el cálculo de K_{IH} :

- La propagación supera los límites de validez de la ecuación respecto la longitud de ligamento remanente que debe mantenerse para que la ecuación de K_{IH} (figura 9) no diverja.
- Para el cálculo de K_{IH} la zona de la punta de la fisura debe tener un comportamiento lineal elástico y plasticidad reducida (Capítulo 3).

La propagación a lo largo total del ancho de la probeta está vinculado directamente con la deformación plástica presente. Un inconveniente observado es que al mantener constante la carga aplicada durante el ensayo de flexión y crecer la fisura también crece la tensión K_I de la zona de la fisura, produciendo una deformación plástica muy grande que desvirtúa las condiciones de validez del ensayo.

Para subsanar estos obstáculos y poder calcular el valor de K_{IH} es necesario poder variar la carga aplicada durante el ensayo, disminuyéndola a medida que avanza la fisura.

La tensión ahora será aplicada mediante un motor solidario al brazo de palanca mediante un sistema tornillo-rosca. La celda de carga detectará entonces la carga producida por la resistencia a la flexión de la probeta. El esfuerzo aplicado es monitoreado a través de una celda de carga y controlado manualmente.

Esto último implica que el control de la propagación de la fisura debe ser muy cuidadoso. Por ello se reemplaza la medición indirecta del crecimiento de la fisura a través del LVDT por dos sensores acústicos de banda ancha tipo piezoeléctricos en un rango de 100 -1000 kHz (PAC WD) descritos en el Capítulo 4.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos y expuestos anteriormente se diseñó un mejorado montaje experimental con el cual poder controlar el valor de la carga aplicada durante el ensayo. Con esto es posible detener la fisura y medir el factor de intensificación de tensiones K_{IH} . Se aplicó el nuevo montaje en el ensayo de probetas correspondientes a tubos de presión originales fabricados por Atomic Energy of Canadá Limited (AECL) y tubos de presión de Fabricación Nacional.

A continuación se exponen los resultados de estos ensayos, los valores obtenidos y el análisis metalográfico de dos probetas pertenecientes al tubo de presión original de la central nuclear embalse (TPOE1 y TPOE2) y un ensayo de una probeta obtenida de un tubo de presión de fabricación nacional.

6.1. Probetas TPOE (Tubos de Presión Original de Embalse)

Como se vio en el Capítulo 1 el Tubo Original de Embalse incluye en su secuencia de fabricación el mecanizado a partir del método de trefilado y un tratamiento en autoclave para relevado de tensiones a 400°C durante 24 horas. Este tubo es denominado “*tubo terminado*”.

La hidruración de las probetas de este tubo se realizó por el método de carga gaseosa a una presión de hidrógeno de 1,8 atm y temperatura constante de 300°C durante 24 horas.

La elección del método de carga se debió a la facilidad de realizar la carga en más de una probeta a la vez lo cual permite minimizar los tiempos del experimento además de generar en un solo paso el incremento de concentración de hidrógeno y la homogenización del mismo en el volumen de la probeta. (Capítulo 4).

La prefisura en estas probetas se generó mediante una máquina de tracción servo hidráulica MTS 810 perteneciente al Grupo Física de Metales del Centro Atómico Bariloche obteniéndose una fisura en la base de la entalla homogénea en el volumen de las probetas.

Se muestra un detalle de la zona de entalla de ambas probetas una vez listas para ser ensayadas (Figura 43). A partir de la imagen de la micrografía se puede estimar cualitativamente que la carga de hidrógeno fue superior en la probeta TPOE2 que en la probeta TPOE1. Mediciones de concentraciones de hidrógeno por cromatografía,

posteriores al ensayo, muestran valores de 47,9 % wppm en la probeta TPOE1 y 134,5 % wppm en la probeta TPOE2 [43]. La diferencia de contenido de H puede deberse a múltiples factores en el momento de la carga tales como restos de óxido en la superficie de la probeta que pueda dificultar el paso del hidrógeno, el tiempo de carga insuficiente para una correcta homogenización del hidrógeno en todo el volumen, etc.

A los fines del ensayo esta diferencia en concentración no tiene ninguna relevancia debido a que solo se necesita asegurar la concentración necesaria para que el fenómeno de FDH se haga presente a la temperatura de ensayo (Capítulo 3).

Todas las probetas fueron maquinadas siguiendo las mismas pautas. (Capítulo 4).

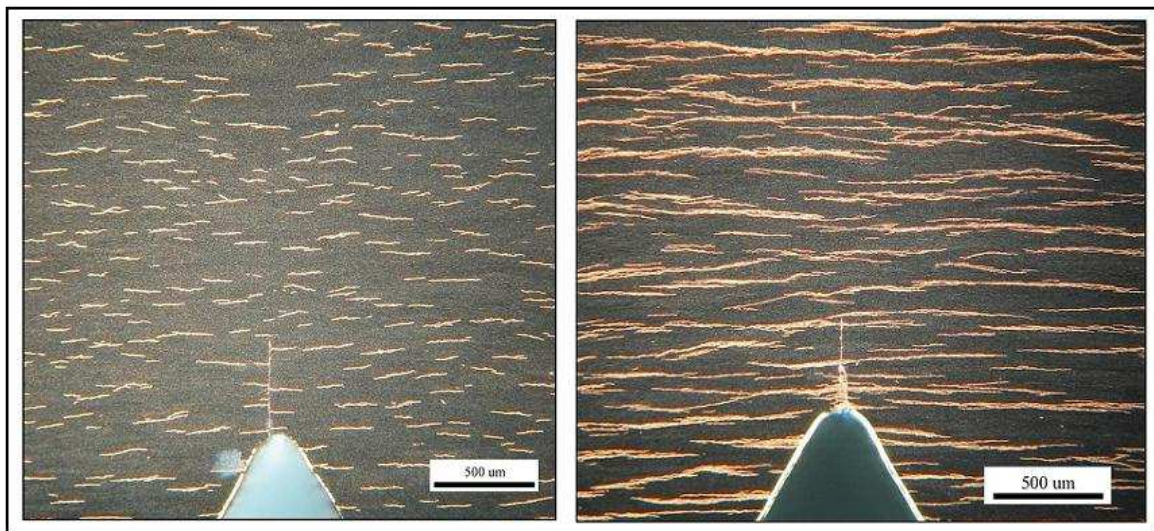


Figura 43. Micrografía óptica en campo oscuro. Detalle de la prefisura en base de la entalla en probeta TPOE1 (izq.) y TPOE2 (der.).

6.2. Condiciones de Ensayo

6.2.1. Ciclo Térmico

En todos los ensayos realizados se aplicó el mismo ciclo térmico, similar al que se muestra en la Figura 44 con una temperatura de ensayo de 250°C.

Desde temperatura ambiente se calentó la probeta aproximadamente a 10 °C/min hasta la temperatura máxima, que debe ser superior a la temperatura de disolución de los hidruros (TTSD, Capítulo 2) para la concentración de hidrógeno que asegure la Fisuración Diferida por Hidrógeno. Una vez alcanzada la temperatura máxima se mantuvo durante 16 horas y luego se enfrió hasta la temperatura del ensayo a 1° C/min.

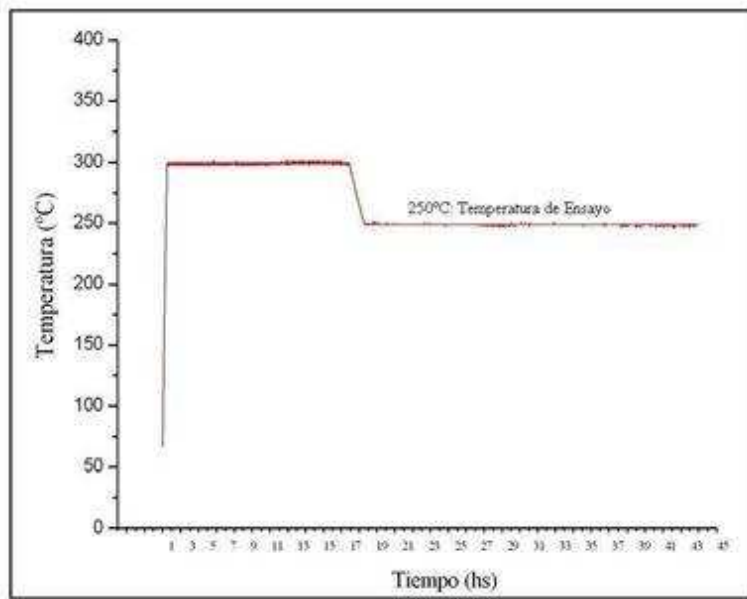


Figura 44 Ciclo térmico de ensayo

Dicha temperatura de ensayo fue en todos los casos elegida para que coexistieran hidruros precipitados con hidrógeno en solución. Luego de una hora de alcanzada la temperatura de ensayo, se aplicó la carga a través del brazo de palanca y se trató de lograr el arresto de la fisura. Al finalizar el ensayo se quitó la carga y se enfrió la probeta.

El ciclo de temperatura se programó en un controlador, que permite mantener la temperatura deseada con un error de 1 °C.

6.3. Probeta TPOE1

Del gráfico de ensayo de carga-emisión acústica (Figura 45) en la probeta TPOE1 se observa una carga máxima de 550 gramos que, sumada a la geometría de la probeta y la longitud inicial de la prefisura, da un valor inicial del factor de intensificación de tensiones de $11,3 \text{ MPa/m}^{1/2}$ el cual da inicio a la propagación de la fisura. La propagación de la fisura viene registrada por un incremento de la acumulación de datos de emisión acústica.

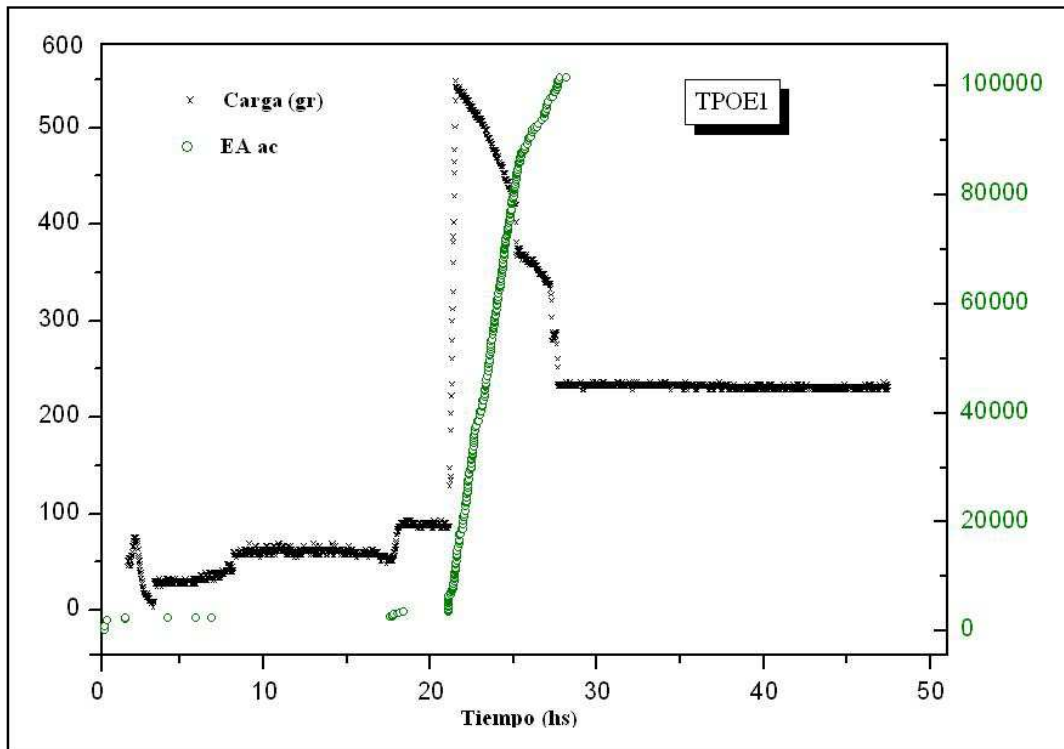


Figura 45. Curvas de Carga (xxx) y Cuentas de emisión acústica acumulada (ooo) en función del tiempo de ensayo.

Una vez iniciada la propagación de la fisura la curva de carga muestra un descenso suave debido a que el avance de la fisura disminuye la resistencia de la probeta. Una vez que esta propagación es detectada se trata de arrear la misma mediante descensos discretos de carga, en este caso tres descensos de 50 gramos aproximadamente hasta alcanzar la carga de 234 gramos, donde se observó que deja de acumularse señal de emisión acústica.

Al lograr arrear la propagación se mantiene el equipo de medición acústica en funcionamiento durante un tiempo de aproximadamente 20 horas a fin de asegurar el arresto y descartar la posible incubación de hidruros que den paso a nuevas propagaciones.

Concluido el ensayo se extrae la probeta del equipo para analizar la longitud de propagación final de la fisura así como estudiar la superficie de fractura.

Se observa un frente de propagación homogéneo en volumen (Figuras 46 y 47), y se mide la longitud final de propagación. Con el valor de la carga final finalmente se calcula K_{IH} .

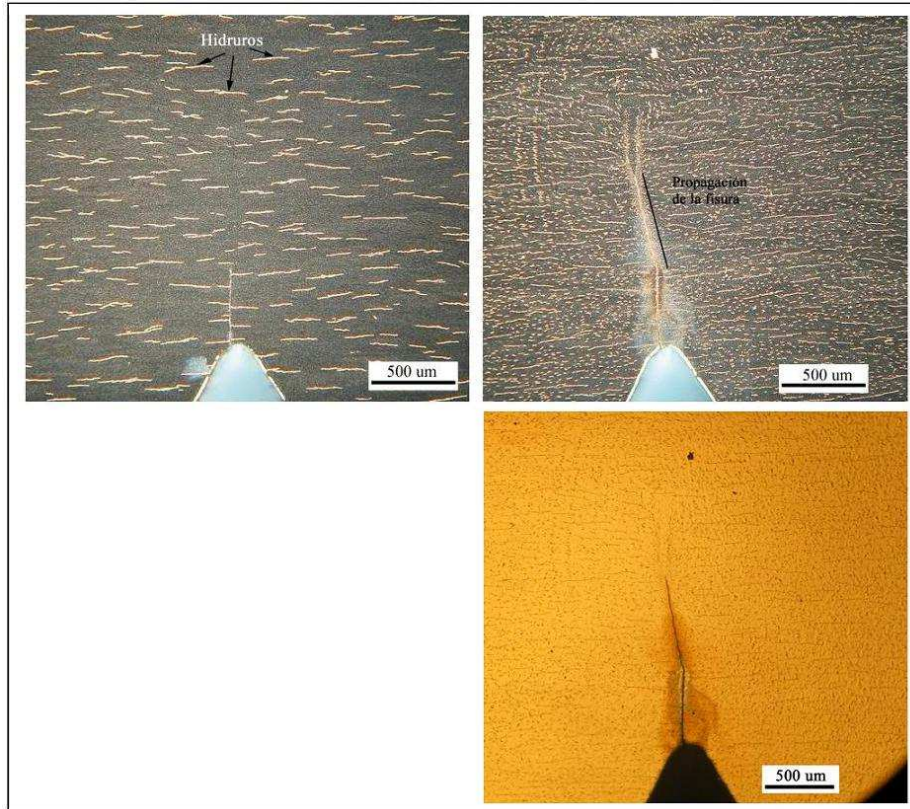


Figura 46. Micrografía óptica en campo oscuro de la superficie normal axial de la probeta TPOE1 antes del ensayo (*sup. izq.*) y después de ensayo en campo oscuro (*sup. der.*) y en campo claro (*inf. der.*) en la zona de la entalla.

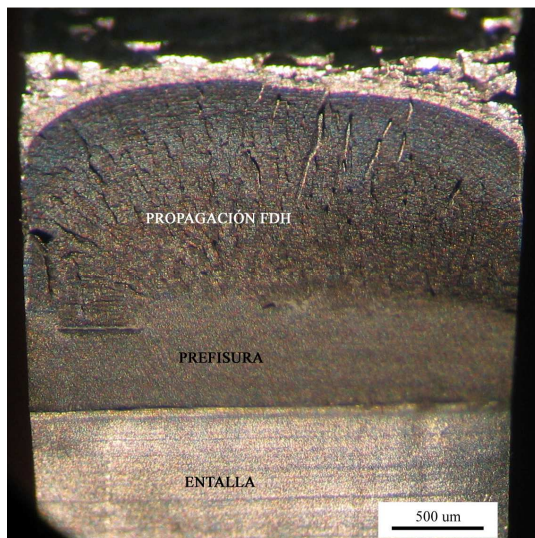


Figura 47. Detalle de la superficie de fractura. Se distinguen las tres zonas características, la primera desde abajo hacia arriba pertenece al maquinado de la entalla, la siguiente es la superficie de pre fisura y por último la propagación por FDH.

La propagación final de la fisura fue de 1,21 mm, la carga final de 234 gramos. Con estos valores se calcula un factor de intensificación de tensiones en dirección radial $K_{IH} = 8,5 \text{ MPa/m}^{1/2}$ del tubo de presión original de Embalse.

Un dato interesante que surge de las mediciones es el valor promedio de la velocidad de propagación de $3,8 \cdot 10^{-8}$ m/s. Este valor se calcula en base al tiempo y longitud total de propagación, el primero de ellos obtenido de la señal acústica y el segundo del análisis de la superficie de fractura.

Un estudio cuidadoso de la superficie de fractura muestra las estrías características del fenómeno de fisuración diferida por hidrógeno (Figuras 48 y 49).

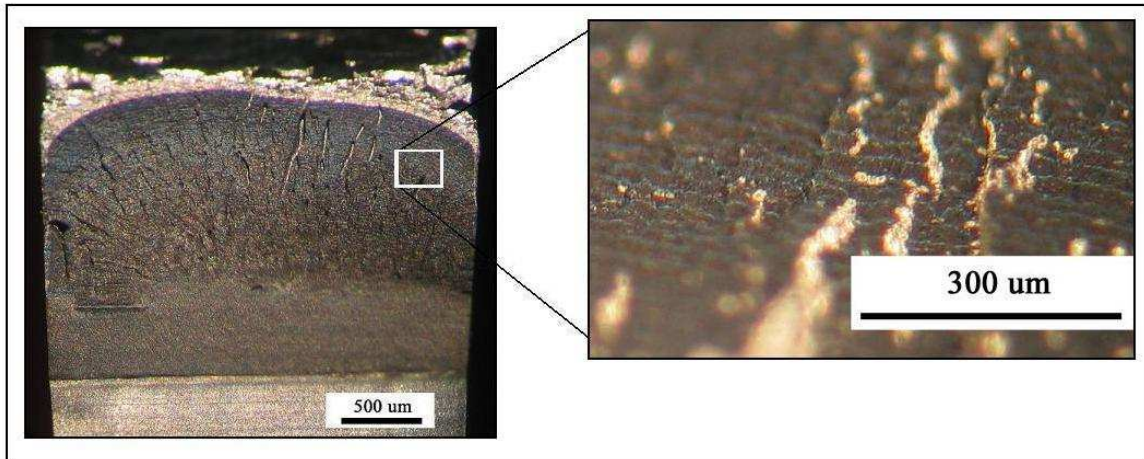


Figura 48. Detalle de las estrías sobre la superficie de fractura, son líneas perpendiculares a la dirección de propagación. Separación entre estrías aproximadamente de 20µm.

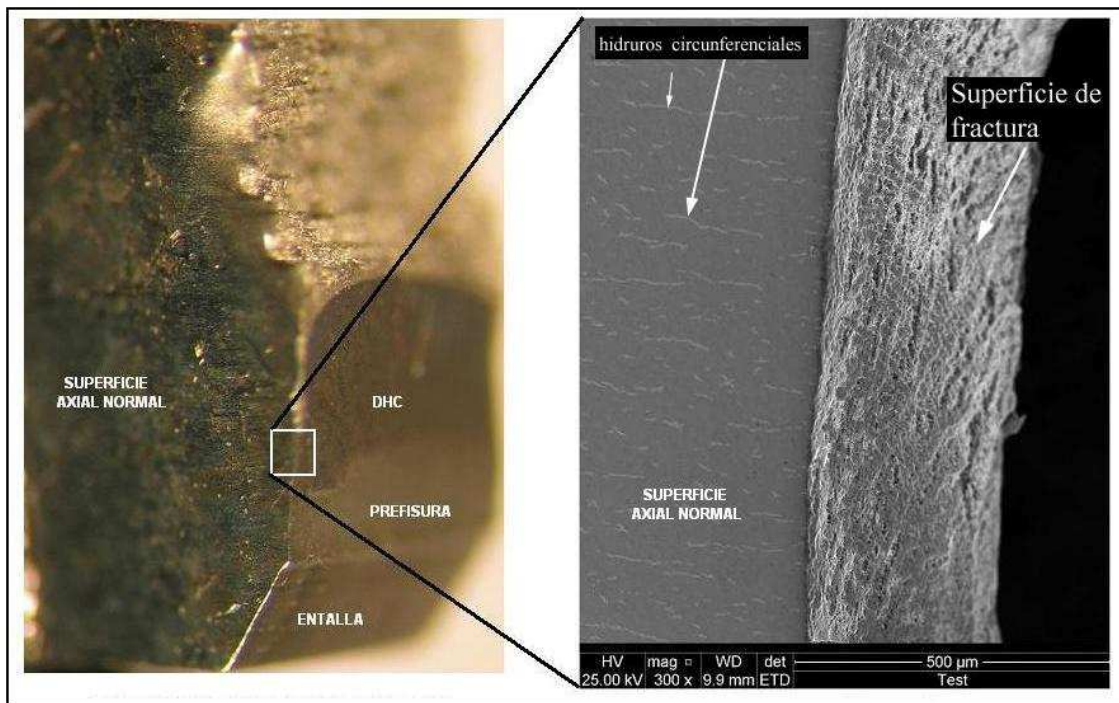


Figura 49. Macrografía del perfil de la zona de fractura en la probeta (*izq.*). Detalle MEB del perfil, se observan las estrías como líneas tenues blancas sobre la superficie de fractura. (*der.*)

Una medición estadística de la longitud entre estrías arroja un valor medio de 20 μm , este es un valor que depende de la temperatura y está acorde a los datos de la bibliografía. [31].

6.4. Probeta TPOE2

En el segundo ensayo realizado sobre un tubo de presión original de embalse no se logró arrestar la propagación, sucediéndose una fisura pasante en todo el ancho de la probeta. (Figura 51).

Los datos iniciales del ensayo indican una carga máxima de 450 gramos lo que, en función de la geometría de la probeta, nos permite calcular el factor de intensificación de tensiones K_I dando un valor de $12 \text{ MPa}/\text{m}^{1/2}$ que da inicio a la propagación de fisura (Figura 50).

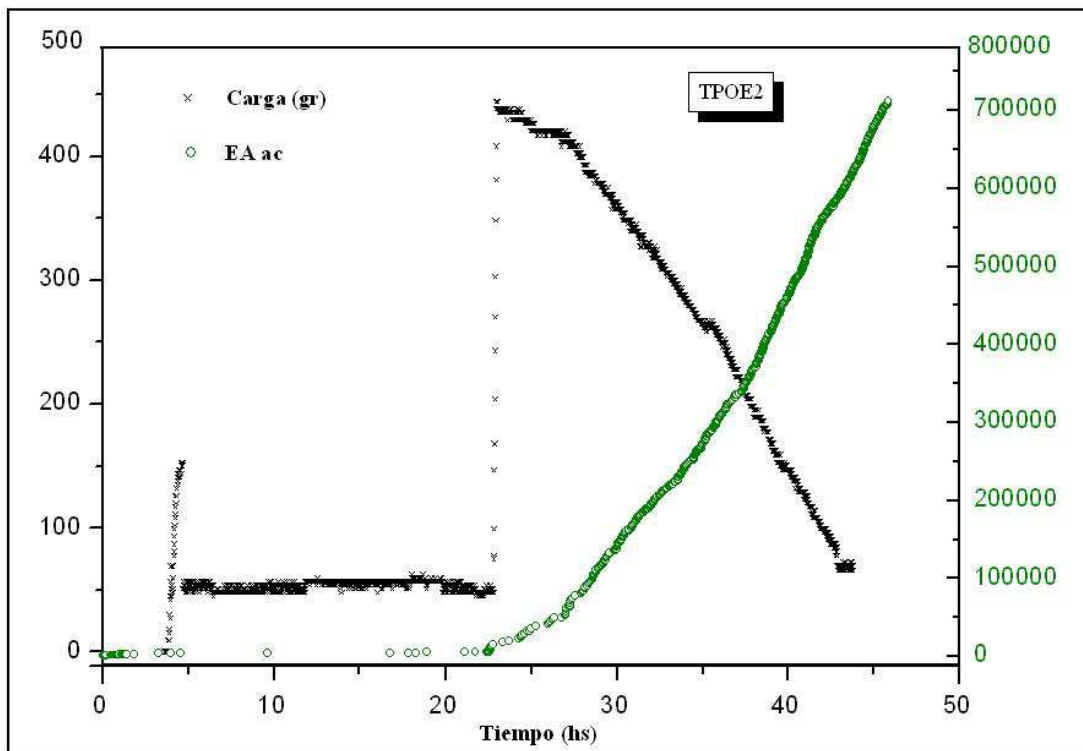


Figura 50. Curvas de Carga (xxx) y Cuentas de emisión acústica acumulada (ooo) en función del tiempo de ensayo.

El valor de velocidad promedio de propagación fue del orden del ensayo anterior.

Una inspección óptica de la probeta luego del ensayo muestra el camino seguido por la fisura tanto sobre la superficie como en el volumen, el color observado sobre la

superficie de la probeta (*imagen izq.*) es debido a la oxidación durante el ensayo (Figura 51).

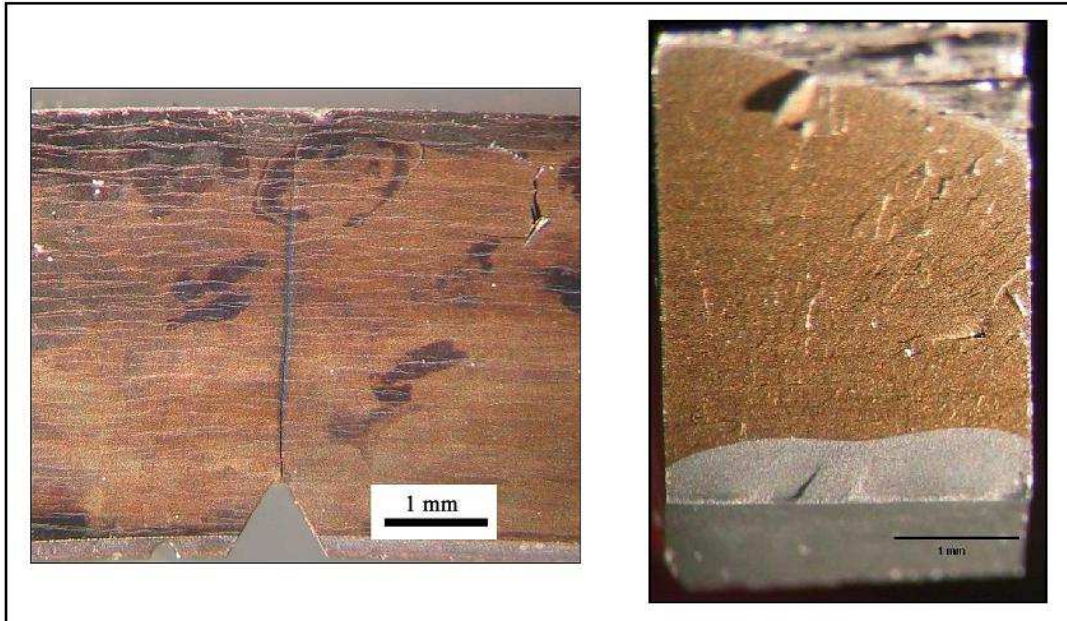


Figura 51. Micrografía óptica de la superficie axial normal de la probeta, se observa la propagación en todo el ancho (*izq.*). Superficie de fractura (*der.*)

6.5. Tubo de Presión de Fabricación Nacional (CQ5L2-TT)

La incorporación de hidrógeno en las muestras provenientes del tubo de presión de fabricación nacional fue por el método de carga catódica, los tiempos oscilaron entre 16 a 18 horas y la densidad de corriente entre 0,7 a 0,8 mA/mm².

Este método necesita de un tratamiento térmico de difusión de hidrógeno, la temperatura del tratamiento térmico elegida fue de 400°C durante 24 horas. La temperatura seleccionada cumple la doble función de difusión y homogenización de hidruros tanto como de un relevado de tensiones ya que en la descripción de fabricación (Capítulo 1) se evidenció la carencia de tratamiento térmico de relevado de tensiones. Las tensiones aludidas son propias del mecanizado del tubo, hecho que no está presente en el tubo TPOE dado que es un tubo terminado.

La medición de concentraciones de hidrógeno por cromatografía, posterior al ensayo, muestra un valor promedio de 58 % wppm en la probeta. [45].

6.5.1. Probeta CQ5L2-TT-1

Estas probetas fueron prefisuradas utilizando el equipo diseñado para tal fin (Ver Capítulo 4).

Las curvas emisión acústica-carga versus tiempo (Figura 52) arroja un valor del factor de intensificación de tensiones inicial K_I de $15 \text{ MPa/m}^{1/2}$.

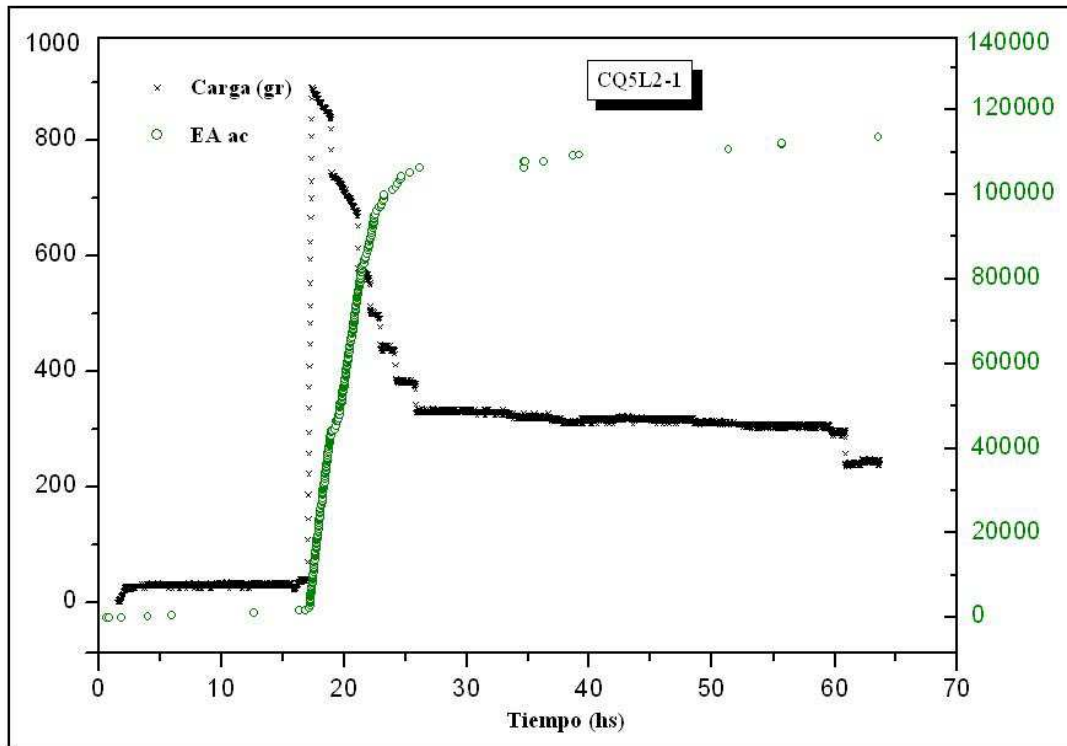


Figura 52. Curvas de Carga (xxx) y Cuentas de emisión acústica acumulada (ooo) en función del tiempo de ensayo.

Una vez iniciada la propagación de la fisura, la curva de carga muestra un descenso suave durante las primeras 2 horas, luego de detectar la propagación se aplicaron dos descensos de 100 gramos cada uno en el transcurso de las primeras 5 horas de detección de la propagación tratando de iniciar el arresto de la fisura. Se observa que estos descensos son insuficientes para detener la propagación por lo tanto se provoca cuatro nuevas disminuciones de 50 gramos en el transcurso de las 5 horas siguientes logrando, parcialmente, arrestar la propagación. Esto se ve en el gráfico durante el tiempo de espera para corroborar el arresto, se observa 8 puntos de detección de emisión acústica indicando que aún el fenómeno de propagación está presente. Finalmente se logra el

arresto con un último descenso de 50 gramos obteniendo una carga final de 304 gramos (Figura 52).

Los análisis metalográficos en la probeta una vez concluido el ensayo muestran una propagación radial de la fisura y reorientación de hidruros (Figura 53).

Se observa sobre la superficie de fractura un frente de propagación irregular pero que permite medir la longitud total de propagación en 2,2 mm (Figura 54).

En función de la longitud de propagación de la fisura y la carga final de arresto se calcula en factor de intensificación de tensiones K_{IH} en $7,6 \text{ MPa/m}^{1/2}$.

Sobre la superficie de FDH se logra apreciar las estrías características del fenómeno de fisuración diferida por hidrógeno en dirección perpendicular a la dirección radial del tubo como tenues líneas en la zona azulada de la superficie de fractura (Figura 54).

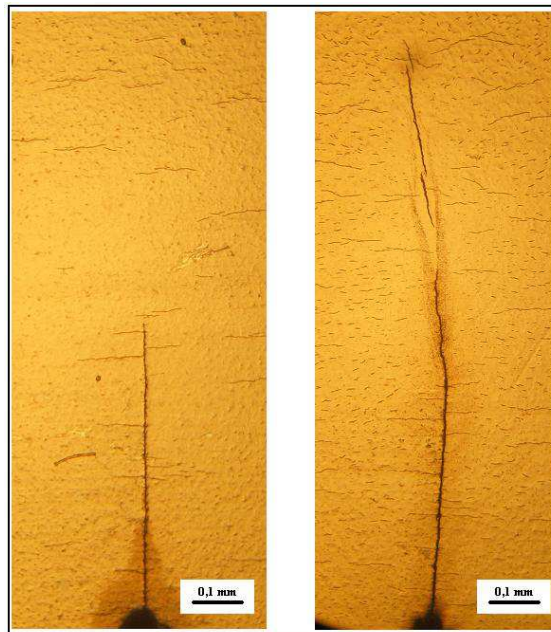


Figura 53. Micrografía óptica en campo claro de la superficie normal axial de la probeta CQ5L2-1 antes del ensayo (*izq.*) y después de ensayo (*der.*).

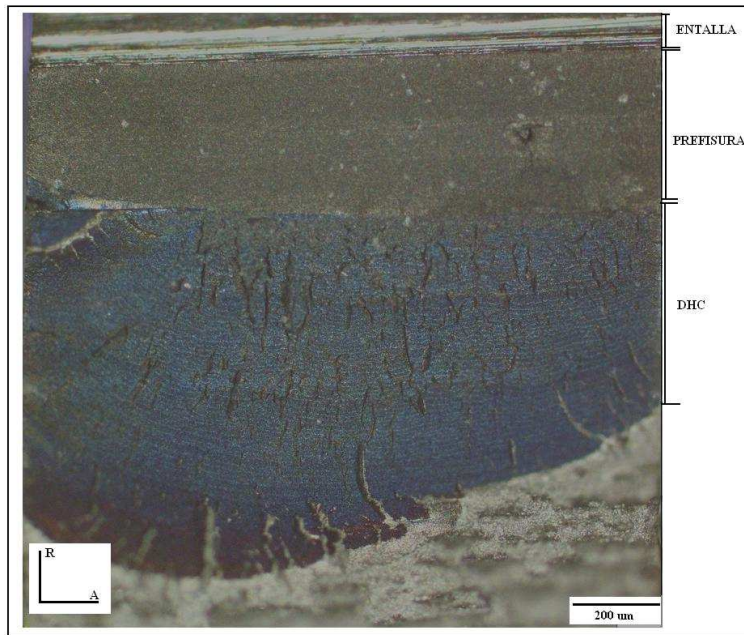


Figura 54. Detalle de la superficie de fractura, se observa las estrías sobre la superficie DHC las cuales son líneas perpendiculares a la dirección de propagación (R).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió un fenómeno de gran importancia tecnológica en el desarrollo de la energía nuclear cuyo mecanismo aún se encuentra en discusión en el ámbito científico-tecnológico.

Se recabó información respecto al fenómeno a través de bibliografía, tanto publicaciones científicas como libros de texto, y de la experiencia del personal del laboratorio donde se desarrollaron las tareas.

Se delinearon, montaron y se pusieron en funcionamiento sistemas experimentales de los cuales la última versión fue capaz de reproducir el fenómeno de FDH. Por otra parte se aplicaron técnicas experimentales que permitieron estudiar y analizar la probeta antes y después del ensayo pudiendo corroborar todos los aspectos fenomenológicos del FDH además de poder contrastar con resultados obtenidos por otros autores.

Se proyectaron y montaron sistemas experimentales complementarios al ensayo en sí, que sirvieron para poner en condiciones a la probeta bajo estudio. (Capítulo 4)

Se logró el objetivo final de medir el factor de intensificación de tensiones K_{IH} en dirección radial en tubos de presión tipo CANDU de fabricación nacional y en tubos originales que se encuentran en operación en la Central Nuclear Embalse.

Los resultados en ambos tubos fueron similares y satisfactorios ya que los dos tubos respondieron de acuerdo al requerimiento establecido por el diseñador de la tecnología CANDU.

Pero tenemos que recordar que recientemente nos encontramos en la etapa medición sistemática de las propiedades mecánicas para obtener un valor con una dispersión estadísticamente adecuada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Materiales para la Fabricación de Aleaciones Especiales (LMFAE), Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio, Gerencia de Ciclo de Combustible Nuclear, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica. Mi agradecimiento a sus autoridades y a todo el personal que colaboró y apoyó la realización del trabajo.

En particular quiero agradecer:

Al Doctor Nicolás Nieva por Co-dirigir este trabajo y haberme permitido participar en su grupo de investigación en el Laboratorio de Física del Sólido (LAFISO) de la Universidad Nacional de Tucumán.

Sin los conocimientos, técnicas y análisis de materiales nucleares transmitidos por el Dr. Nieva no habría sido posible integrarme en tan poco tiempo a la Comisión Nacional de Energía Atómica cuya estructura permitió desarrollar este trabajo de Tesis.

Al Doctor Abraham David Banchik por haber aceptado dirigir este trabajo de tesis.

Al Doctor Pablo Vizcaíno por el apoyo en el desarrollo de la tesis.

Al Ingeniero Daniel Bianchi por su predisposición y colaboración con el corte y preparación de las probetas.

A las Ingenieras Nora Loureiro y Alejandro Flores por su predisposición y colaboración los temas relacionados al pulido, ataque químico y exámenes metalográficos de las muestras analizadas y en la utilización del microscopio electrónico de barrido.

Al Profesor Walter Szieber y a Matías Ilarri por su predisposición y colaboración en el armado y puesta a punto del equipo cantiléver beam.

Al Licenciado Rubén Ríos por su predisposición y colaboración en las mediciones de concentración de hidrógeno por cromatografía de gases.

A Nora Alcorcel por ayudarme a sortear la burocracia.

Al Estado Argentino por la educación gratuita.

REFERENCIAS

- [1] Norma ASTM E399
- [2] G. Domizzi, R.A. Enrique, J. Ovejero Garcia, G.C. Buscaglia, Blister growth in zirconium alloys: experimentation and modeling, *Journal of Nuclear Materials* 229 (1996) pp.36-47.
- [3] C.J. Simpson, C.E.Ells, Delayed Hydrogen Embrittlement in Zr-2.5 w%Nb, *Journal of Nuclear Materials* 52 (1974) pp. 289-295.
- [4] G. A. McRae, C. E. Coleman, B. W. Leitch; The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 396 (2010) pp. 130-134.
- [5] Manfred P. Puls; Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 393 (2009) pp.350-367.
- [6] Young Suk Kim, Sang Jai Kim, Kyung Soo 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.
- [7] 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 (2000) pp. 107-117.
- [8] C.E.Coleman, J.F.R.Ambler, Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5 w%Nb alloy, *Reviews on Coatings and Corrosion*, Vol. III, N°2 & 3 (1979) pp. 105-157.
- [9] J.T. Dunn, A.H. Jackman, Replacement of a Cracked Pressure Tube in Bruce GS Unit 2, AECL Report, AECL-7537,(1982).
- [10] 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, Quebec, (1991).
- [11] 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.
- [12] C.E. Coleman, G.L.Doubt, R.W.L.Fong, J.H.Root,J.W,Bowden,S.Sagat, R.T. Webste, Mitigation of Harmful Effects of Welds in Zirconium Alloy Components, *Zirconium in the Nuclear*, ASTM STP 1245,(1994) pp. 264-284.

- [13] G. Domizzi, G.Vigna, S. Bermudez J, Ovejero García. Bhydride distribution around a blister in Zr-2.5Nb pressure tubes, *Journal of Nuclear Materials* 275 (1999) pp. 255-267.
- [14] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 13 No. 5 (1992) pp. 577.
- [15] P. H. Davies, R.R. Hosbons, M. Griffiths, and C.K. Chow, *Correlation Between Irradiated and Unirradiated Fracture Toughness of Zr-2.5Nb Pressure Tubes*, Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth Symposium ASTM STP 1245, A.M. Garde and E.R. Bradley Eds, Philadelphia (1993), pp. 135-167.
- [16] M.Griffiths, C.K. Chow, C.E. Coleman, R.A.Holt, S. Sagat, V.F. Urbanic, AECL CRNL-10844 (1993).
- [17] M.T. Jovanovic, Y.Ma, R.L. Eadie, An SEM study of B-phase decomposition during annealing of Zr-2.5% Nb alloy; *Journal Nuclear Materials* 244 (1997) pp. 141-146.
- [18] Aldridge, S.A., Cheadle, B.A., Age hardening of Zr-2,5%Nb slowly cooled from the (a+B) phase field, *Journal of Nuclear Materials* 42(1972)pp. 32-42.
- [19] J.J. Kearns, Thermal expansion and preferred orientation in zircaloy, Bettis Atomic Power Laboratory, Report WAPD-TM-472, 1965.
- [20] 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).
- [21] 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.
- [22] G.J.C. Carpenter, The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium, *Journal of Nuclear Materials*.48(1973)pp 264-266.
- [23] V. Perovic, G.R.Purdy, L.M.Brown, Autocatalytic nucleation and elastic stabilization of linear arrays of plate-shaped precipitates, *Acta Metallurgica*. Vol.29 N°5 (1981) pp. 889-902.
- [24] M.Leger, A.Donner, The effect of stress on orientation of hydrides in zirconium alloys pressure tube materials, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 24 N° 3 (1985) pp.235-243.

- [25] J.P. Giroldi, P. Vizcaíno, A.V. Flores, A.D. Banchik; Hydrogen terminal solid solubility determinations in Zr-2.5Nb pressure tube microstructure in an extended concentration range, 474 (2009) 140–146
- [26] 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.
- [27] 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 Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions, Moody-Thompson Eds, (2003) pp 233-248.
- [28] M.Mitake, M. Uno, S. Yamanaka, On the zirconium+-oxygen+-hydrogen ternary system, Journal of Nuclear Materials, 270 (1999) p. 233-241.
- [29] B.C. Skinner, R. Dutton, in: N.R.Moody, A. Thompson (Eds.),Hydrogen Effects on Materials Behavior, The Minerals, Metals and Materials Society, Pennsylvania,(1990) pp 73-83.
- [30] 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.
- [31] Juan E. Perez Ipiña. *Mecánica de Fractura*. Librería y Editorial Alsina.
- [32] G.K. Shek, M.T. Jovanovic, H. Seahra, Y.Ma,D.Li,R.L.Eadi, Hydride morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb, Journal of Nuclear Materials 231 (1996) pp. 221-230.
- [33] M.T. Jovanovic,G.K. Shek, H. Seahra,R.L.Eadi, Metallographic and Fractographic Observations of Hydrides during Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb Alloys, Materials characterization 40 (1998) pp. 15-25.
- [34] K.Nutall, A.J.Rogowski, Some fractographic aspects of hydrogen-induced delayed hydride cracking in zr-2.5Nb alloys, Journal of Nuclear Materials 80 (1979) pp. 279-290.
- [35] J. F. R. Ambler, Effect of Direction of Approach to Temperature on the Delayed Hydrogen Cracking Behavior of Cold-Worked Zr-2.5Nb, Zirconium in the Nuclear Industry, Sixth International Symposium, ASTM STP 824, (1982) pp 653-673.

- [36] 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.
- [37] J.P.Girolodi, P.Vizcaino, A.V. Flores, A.D.Banchik. Hydrogen terminal solid solubility determinations in Zr-2.5Nb pressure tube microstructure in an extended concentration range, *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 140-146.
- [38] 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).
- [39] AECL EACL Informe interno.
- [40] Y. Bum, Kim Sung Soo, Effect of Hydride Reorientation on Delayed Hydride Cracking In Zr-2,5Nb Tubes. *Journal of the Korean Nuclear Society*, Vol. 35, No. 6, 529-536(2003).
- [41] Comunicación Personal.
- [42] Standard test method for J_{ic}, a measure of fracture toughness, in: ASTM E813-81.
- [43] Hydride morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2,5%Nb.
- [44] Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales, Centro Atómico Ezeiza, Licenciado Rubén O. Ríos.
- [45] A. McMinn, E.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