

ROTURA DIFERIDA INDUCIDA POR HIDRUROS EN Zr-2,5Nb: EVALUACIÓN DE UN MODELO PARA PREDECIR LA VELOCIDAD DE PROPAGACION

Mieza, J. I., Vigna, G. L., Domizzi, G.

Grupo Daño por Hidrógeno, Dpto. Materiales, CAC, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, San Martín (B1650KNA), Bs. As., Argentina.

mieza@cnea.gov.ar , domizzi@cnea.gov.ar , vigna@cnea.gov.ar

RESUMEN

Los tubos de presión de los reactores nucleares tipo CANDU, al igual que otros componentes fabricados con aleaciones de Zr, son susceptibles a la rotura diferida inducida por hidruros. Por este motivo es importante poder predecir la velocidad de propagación de la rotura a partir de variables cuya medición sea factible a lo largo de la vida del reactor (concentración de hidrógeno, propiedades mecánicas y microestructurales). De los modelos teóricos utilizados para calcular la velocidad reportados en literatura se eligieron dos que, combinados y empleando las variables apropiadas, permitieron calcular la velocidad de propagación y compararla con los resultados experimentales obtenidos en muestras de tubos de Zr-2.5Nb con diferentes propiedades mecánicas y microestructurales. Además, se pudieron reproducir las velocidades medidas de otros autores sobre tubos de presión irradiados.

INTRODUCCION

La rotura diferida inducida por hidruros (RDIH) es una de las posibles fallas que pueden presentarse en aleaciones de circonio cuando ocurren simultáneamente: contenido de hidrógeno por encima de un valor límite y gradientes de tensiones [1, 2]. En particular en tubos de presión de Zr-2,5Nb utilizados en los reactores nucleares CANDU (CANadian Deuterium Uranium) el hidrógeno penetra en el material por la reacción de corrosión en medio acuoso y las tensiones se generan por la presurización del tubo. En consecuencia, durante la vida del reactor es fundamental: la inspección periódica de los tubos para detectar tempranamente la aparición de defectos que puedan actuar como concentradores de tensiones, la medición de la concentración de hidrógeno para asegurar que no se llegue a la concentración crítica y la evaluación de la velocidad de RDIH para asegurar que, en presencia de una falla, se pueda realizar una parada segura del reactor. Para cumplir con este último requisito es necesario contar con un modelo que permita calcular la velocidad en base a variables del tubo de presión conocidas o de fácil medición.

Dutton et al. y Puls [3,4] desarrollaron un modelo basado en la difusión de hidrógeno en materiales formadores de hidruros en presencia de un gradiente de tensiones, el cual requiere como datos de entrada: la tensión de fluencia del material, el coeficiente de difusión de hidrógeno, las curvas de solubilidad del hidrógeno en la aleación, el espesor del hidruro que crece en la punta del concentrador y dos distancias características. Por otra parte, Shmakov [5,6] desarrolló los cálculos para evaluar estas tres últimas variables que en el modelo original eran elegidas en base a estimaciones o experiencias de laboratorio previas.

En este trabajo se combinaron ambos modelos y se cotejaron con valores de velocidad medidos, experimentalmente en ensayos de laboratorio, sobre muestras de Zr-2,5Nb sin irradiación, sometidas a diferentes tratamientos térmicos previos a fin de cambiar las variables antes mencionadas. También se emplearon datos obtenidos en material

irradiado reportados en literatura para calcular y reproducir, utilizando el modelo, la velocidad de RDIH medida en tubos con altas dosis de irradiación.

EXPERIMENTAL

Se empleó material extraído de tres tubos de Zr-2,5 Nb (I, II y III) sin irradiación, cuya composición corresponde a la de tubos de presión CANDU. Las muestras se cargaron previamente con hidrógeno mediante un método de hidruración gaseosa [7], luego se sometieron a tratamientos térmicos que aseguran una distribución homogénea de hidruros en toda la muestra. En el material III se realizaron tratamientos que además producen una transformación de las propiedades micro-estructurales y mecánicas del material [7]. Se prepararon probetas del tipo CCT (Compact Curved Toughness) y se ensayaron en una máquina de peso muerto a carga constante como se muestra en la Figura 1. El inicio de la fisuración se detectó mediante emisión acústica. Detalles del equipamiento y de los ensayos realizados se pueden encontrar en [7, 8].

A fin de emplearlos en la aplicación del modelo para predecir la velocidad de propagación, se midió la solubilidad sólida terminal en el material III, por enfriamiento desde 450°C (precipitación sin efecto memoria SSTP1) y desde 380°C (precipitación con efecto memoria SSTP1) respectivamente. Se midió la tensión de fluencia y, mediante rayos X, el porcentaje de Nb de la fase β [9].

MODELO TEÓRICO

El modelo de Dutton et al [3,4] es la solución a una ecuación de flujo de hidrógeno en presencia de un gradiente de concentración y de tensiones, Ec. 1. Con la segunda ley de Fick se llega a la Ec. 2. considerando un estado estacionario y simetría cilíndrica del problema.

$$J_H = -\frac{D_H}{\Omega_{Zr}} \left\{ \nabla C_H - \frac{C_H}{RT} \nabla W \right\} \quad \text{Ec. 1}$$

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

en donde:

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

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

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

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

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

T : temperatura (K).

W representa la energía de interacción del hidrógeno con el campo de tensiones local.

r : distancia radial a la punta de la fisura (m).

Para resolver estas ecuaciones se toman como condiciones de contorno la $C_H(r)$ en dos posiciones diferentes l y L . Se obtiene entonces la Ec. 3

$$J(r) = -\frac{D_H}{A\Omega_{Zr}r} \left\{ C_H(L) \exp\left[-\frac{W(L)}{RT}\right] - C_H(l) \exp\left[-\frac{W(l)}{RT}\right] \right\} \quad \text{Ec. 3}$$

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

Considerando que la velocidad de propagación es:

$$V_p = \frac{1}{x t_h N_H} \frac{dn}{dt} \quad \text{Ec. 4}$$

donde $\frac{dn}{dt} = -2\pi l J_H(l)$ es el flujo de átomos que entra en l , se obtiene la Ec. 5

$$V_p = \frac{2\pi D_H}{A x t_h \Omega_{Zr} N_H} \left\{ C_H(L) \exp\left[-\frac{W(L)}{RT}\right] - C_H(l) \exp\left[-\frac{W(l)}{RT}\right] \right\} \quad \text{Ec. 5}$$

La solubilidad de hidrógeno en la aleación C_H en un campo de tensiones externas está dada por la Ec. 6

$$C_H(r) = C_H^i \exp\left[\frac{\overline{W}_{\text{int}}(r)}{RT}\right] \exp\left[\frac{W(r)}{RT}\right] \quad \text{Ec. 6}$$

donde C_H^i = Solubilidad sólida terminal de H en la aleación. $i = n$ (nucleación), g (crecimiento), d (disolución).

$\overline{W}_{\text{int}}(r)$ = energía de interacción total por mol de H del hidruro sometido a tensiones externas.

En este trabajo los valores de l y L se toman del modelo de Shmakov [6], donde l es la distancia desde la punta de la fisura hasta la punta del hidruro precipitado en el estado crítico de fractura, y L , la distancia desde la punta de la fisura hasta una posición donde el efecto de la tensión por el concentrador se reduce al 1% respecto del valor en la zona del radio plástico. Los valores de l y L se calculan según [5] como $l = r_m + l_c$ y $L = 20r_p$, donde r_m es la ubicación de la máxima tensión desde la punta de la fisura, l_c es la longitud crítica del hidruro y r_p es el radio plástico generado alrededor de la punta de la fisura (Ver Ec. 7-9). El espesor del hidruro t_h se calcula según la Ec. 10 dado por [5].

$$r_m = \frac{(1-2\nu)^2}{6\pi} \left(\frac{K_{IC}^\delta}{\sigma_y} \right)^2 [\mu m] \quad \text{Ec. 7}$$

$$l_c = \frac{(1-2\nu)^2}{6\pi} \left(\frac{K_{IC}^\alpha - K_I}{K_I - K_{IC}^\delta} \right) \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 [\mu m] \quad \text{Ec. 8}$$

$$r_p = \frac{(1-2\nu)^2}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 [\mu m] \quad \text{Ec. 9}$$

$$t_h = \frac{2K_{IC}^\delta (1-\nu^2)(1-2\nu)[4\sigma_y - 3(1-2\nu)\sigma_{fh}]}{9E\varepsilon_\perp \sigma_y^2} [\mu m] \quad \text{ec. 10}$$

en donde,

- ν : coeficiente de Poisson [4].
- K_I : factor de intensidad de tensiones (calculado para probeta CCT).
- K_{Ic}^{δ} : factor de intensidad de tensiones crítico para hidruros delta [5].
- K_{Ic}^{α} : factor de intensidad de tensiones crítico para la fase α -Zr [5].
- σ_{fh} : fracture strength of zirconium hydride [10].
- E : módulo elástico [4].
- ε_{\perp} : deformación del hidruro libre de tensiones. Para material anisotrópico
- f_T : fracción de granos de α -Zr cuyas normales a los planos basales {0001} están en la dirección circunferencial.

RESULTADOS

Los valores de C_H^i , difusión y tensión de fluencia empleados en el modelo se muestran en la Tabla 1. Para el material III con dos tratamientos extremos (380°C/24 h y 500°C/168 h) no se encontró diferencia apreciable en las curvas de solubilidad SSTP1 [11], por lo cual se empleo la misma curva para todos los tratamientos. La solubilidad del material I se extrajo de literatura [11]. Debido a que en la punta de la fisura no hay hidruros previos precipitados en el plano de propagación (axial-radial) se eligió $C_H^i(l) = SSTP1$, ya que la solubilización a 450 °C borra todo vestigio de deformación de los hidruros precipitados o efecto memoria [12]. En cambio, en el volumen de la muestra hay hidruros previos precipitados a temperatura ambiente en el plano circunferencial-axial, por ello se eligió $C_H^i(L) = SSPT2$ ya que esta curva, medida por enfriamiento desde 380 °C es acorde al ciclo térmico aplicado durante el ensayo de RDIH donde hay solubilización pero no eliminación del efecto memoria.

Los valores de difusión se extrajeron del trabajo [13] teniendo en cuenta la similitud de los tratamientos térmicos y el porcentaje de fase β medido en las muestras [7].

El efecto de la temperatura sobre la tensión de fluencia se consideró semejante al encontrado en otros tubos de presión: $\sigma_y = \sigma_0 - 1,026T$ [4], el valor de σ_0 se calculó a partir del valor medido a temperatura ambiente. Este valor se midió en el material II y en el III sin tratamiento y tratado a 500°C/168 h. Para los otros tratamientos se extrapoló linealmente como función del porcentaje de Nb medido en la fase β : El valor del material I se extrajo de literatura [14].

Los valores experimentales y los ajustes teóricos se muestran en la Figura 2 para los tres materiales con tratamiento a 380°C y en la Figura 3 los correspondientes al material III con los tres tratamientos térmicos.

En trabajos de otros autores sobre material irradiado [15] se ha medido la tensión de fluencia en función de la dosis y se encontró que llega a saturación con lo cual se puede contar con ese dato para ingresarlo al modelo. Sobre el coeficiente de difusión en material irradiado no se encontró información, posiblemente por las dificultades experimentales que implica su medición. Tanto la temperatura como la irradiación afectan la microestructura de la aleación, en particular el porcentaje de Nb de la fase β . Como este último valor fue medido en material irradiado para altas dosis [16], se eligió el coeficiente de difusión adecuado a ese grado de transformación de la fase β (32%) y se introdujo en el modelo. De esta forma, los valores de velocidad calculados se aproximan a los valores medidos en material irradiado.

En la Figura 4 se muestra (en negro) una recta de ajuste de datos experimentales medidos en tubos irradiados con su banda de 95% de confiabilidad [17]. Se presenta también la recta de ajuste (azul) obtenida empleando el coeficiente de difusión correspondiente al material II tratado 380/168 y la tensión de fluencia correspondiente

(que ajusta con buen acuerdo los resultados experimentales de materiales no irradiados). A modo comparativo se muestra como se corre esta curva cuando se reemplaza por la tensión de fluencia de materiales irradiados (azul punteada), lo que produce un corrimiento hacia mayores velocidades pero sin alcanzar el límite inferior de los datos experimentales en material irradiado. Por último (en rojo) se presenta el ajuste considerando el coeficiente de difusión correspondiente al 32% de Nb y la tensión de fluencia del material irradiado, obteniéndose una recta que cae dentro de la banda de mediciones experimentales para dicho material irradiado. Este resultado es alentador ya que la determinación de Nb en fase β es una variable relativamente fácil de medir en comparación con la determinación del coeficiente de difusión.

CONCLUSIONES

Se ajustaron valores de velocidad por RDIH obtenidos experimentalmente mediante el modelo de Dutton y Puls, incluyendo cálculos obtenidos por Shmakov.

Se encontró que, con una elección apropiada de las variables que afectan la velocidad, el modelo reproduce con muy buen acuerdo los valores experimentales.

Se verificó que para reproducir los datos experimentales en material irradiado y no irradiado no basta con introducir en el modelo la tensión de fluencia correspondiente, es necesario conocer, además, el coeficiente de difusión del material que tiene un peso mayor en la velocidad de RDIH.

El coeficiente de difusión para reproducir los valores de velocidad en material irradiado se pudo estimar a partir del conocimiento del porcentaje de Nb de la fase β .

REFERENCIAS

1. C. E. Coleman, J.F.R. Ambler, Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5 wt% Nb alloy, *Reviews on Coatings and Corrosion*, Vol. III, N° 2 & 3 (1979) 105-157.
2. C. J. Simpson, C.E. Ells, Delayed Hydrogen Embrittlement in Zr-2.5wt% Nb, *Journal of Nuclear Materials* 52 (1974) pp. 289-295.
3. R.Dutton, K.Nutall, M. P. Puls, L. A. Simpson, Mechanism of Hydrogen Induced Delayed Cracking in Hydride Forming Materials, *Metallurgical Transactions A Vol 8A* (1977) 1553-1562.
4. 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.
5. A. Shmakov, R. N. Singh, D. Yan, R. L. Eadie, Yu. G. Matvienko, A combined SIF and temperature model of delayed hydride cracking in zirconium materials, *Computational Materials Science* 39 (2007) 237-241.
6. A. Shmakov, A. Kalin, A. G. Ioltukhovskii, A theoretical study of the kinetics of hydride cracking in zirconium alloys, *Metal Science and Heat Treatment* 45 N°7-8 (2003) pp. 315-320.
7. I. Mieza, Rotura Diferida Inducida por Hidruros en Zr-2,5Nb, Tesis Doctorado, Instituto Sabato – CNEA-UNSAM, N° Publicación IS/TD_43/09.
8. I.Mieza, G. Domizzi, G. Vigna, Rotura Diferida Inducida Por Hidruros En Zr-2,5Nb: Aplicación De Emisión Acústica, AATN 2008, Buenos Aires.
9. I.Mieza, G. Domizzi, G. Vigna, Rotura Diferida Inducida Por Hidruros En Zr-2,5Nb, SAM/CONAMET 2009, Buenos Aires.
10. Q. Shi, M. P. Puls, Fracture strength of hydride precipitates in Zr-2.5Nb alloys, *Journal of Nuclear Materials* 275 (1999) 312-317.
11. Z.I. Pan, I. G. Ritchie y M. P. Puls, The Terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys, *J. Nucl. Materials* 228 (1996) pp 227-237.
12. D.J. Cameron y R.G. Duncan. *J. Nucl. Mater.* 68, (1977), 340.

13. B.C. Skinner, R. Dutton, in: N.R. Moody, A. Thompson (Eds.), Hydrogen Diffusivity in α - β Zirconium alloys and its role in Delayed Hydride Cracking, Hydrogen Effects on Material Behavior, The Minerals, Metals and Materials Society, Pennsylvania, (1990) pp 73-83.
14. P. Cirimello, G. Domizzi, R. Haddad, Influence of metallurgical variables on delayed hydride cracking in Zr-Nb pressure tube, Journal of Nuclear Materials 350 (2006) 135-146.
15. P.H. Davies, R.R. Hosbons, . Griffiths and C.K. Chow. Corelation between Irradiated and Unirradiated Fracture Toughness of Zr-2.5Nb pressures tubes. 10th Int. Symposium. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, Eds. A. M. Garde y E. R. Bradley American Society for testing and Materials (1994), pp 135-167.
16. Z. L. Pan, S. St. Lawrence, P. H. Davies, M. Griffiths, S. Sagat, Effect of irradiation on the fracture properties of Zr-2.5Nb pressure tubes at the end of design life, 14th Int. Symposium. Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 1467. Ed. por P. Rudling y B. Kammenzind American Society for testing and Materials (2006) 759-782.
17. S. Sagat, C. E. Coleman, M. Griffiths, B. J. S. Wilkins, The effect of fluence and irradiation temperature on delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb, 10th Int. Symposium. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, Eds. A. M. Garde y E. R. Bradley American Society for testing and Materials (1994), pp 35-61.

Figura 1. Esquema del ensayo para medir velocidades por RDIH.

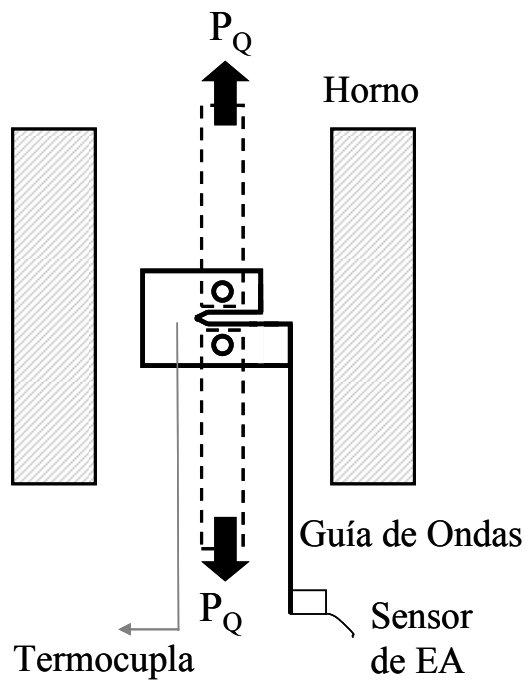


Figura 2. Valores experimentales de velocidad de RDIH para los tres materiales con tratamientos térmicos a la misma temperatura (380°C/24-168 hs) y el ajuste teórico con el modelo en línea de puntos.

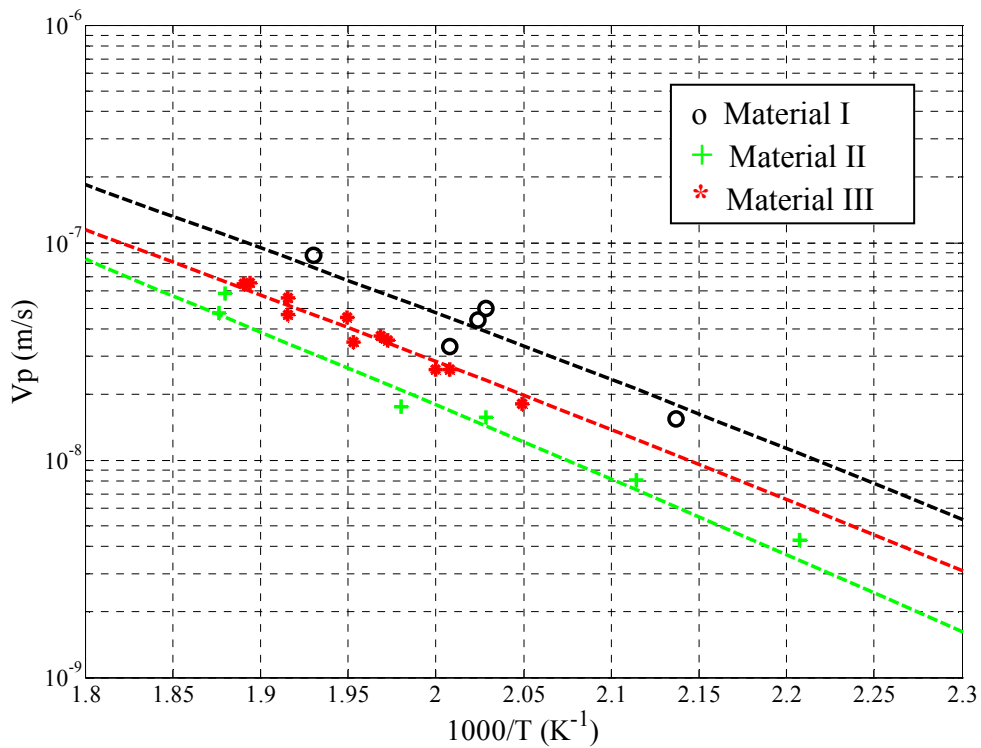


Figura 3. Valores experimentales de velocidad de RDIH para el material III con tratamientos térmicos a distintas temperaturas y el ajuste teórico con el modelo en línea de puntos para cada caso.

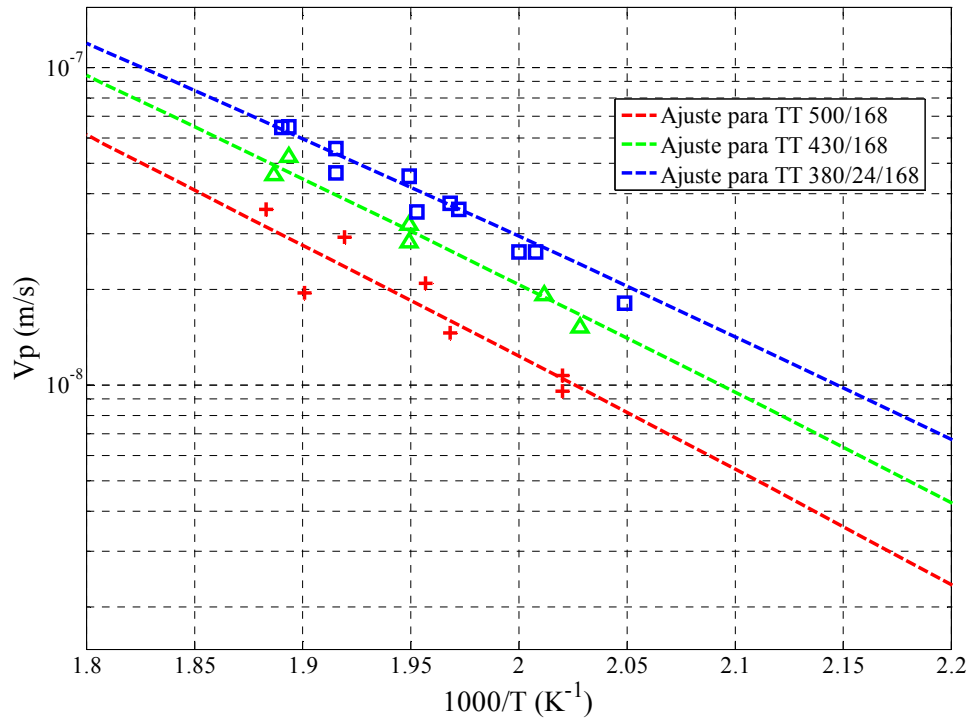


Figura 4. Valores experimentales [17] de velocidad de RDIH para material irradiado y los ajustes con el modelo teórico considerando distintos valores de tensión de fluencia y coeficiente de difusión.

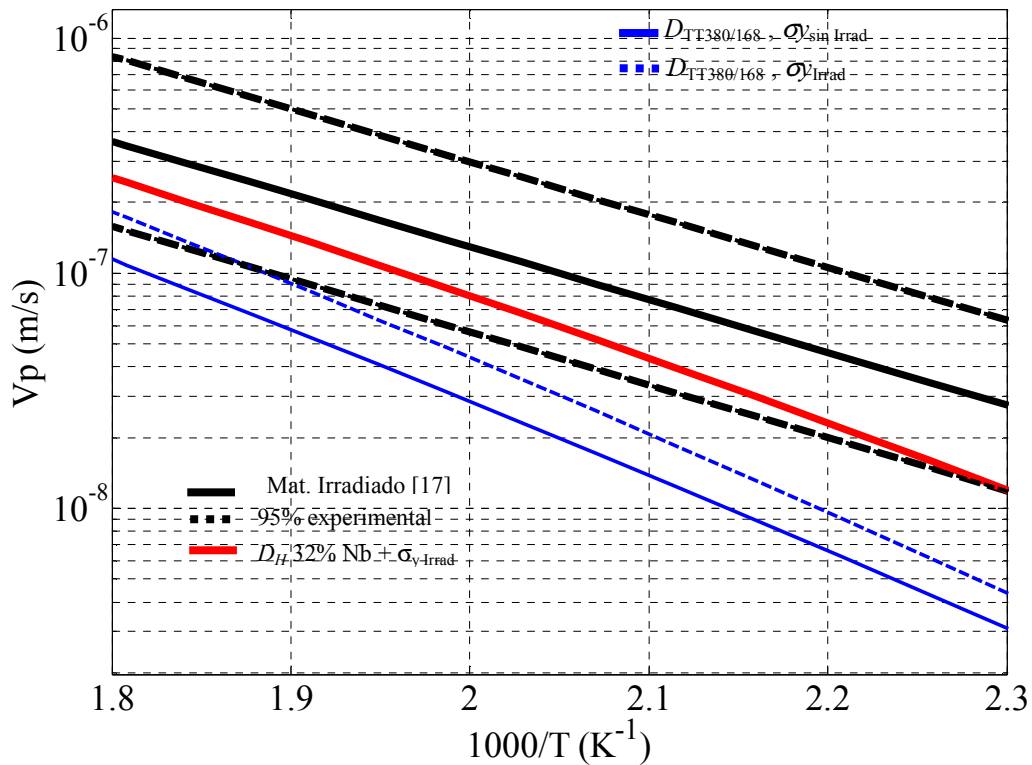


Tabla 1. Parámetros utilizados para los ajustes del modelo teórico a los datos experimentales.

Material	Solubilidad $C_H = Ae^{(-Q/RT)}$				Difusión [] $D_H = D_0e^{(-Q_D/RT)}$		Tensión de Fluencia $\sigma_y = \sigma_0 - 1,026T$
	$C_H^i(l) = \text{TSSP1}$		$LC_H^i(l) = \text{TSSP2}$		D_0	Q_D	σ_0 (MPa)
	A (ppm)	Q (kJ/mol)	A (ppm)	Q (kJ/mol)	cm ² /s)	(kJ/mol)	
I 380/24-168	2,27x10 ⁴	25,84	3,15x10 ⁴	27,99	2,4x10 ⁻⁷	34,700	1103,6
II 380/168					3,5x10 ⁻⁷	39,558	962,9
III-380/24-168	6,69x10 ³	19,36	17,95x10 ⁴	24,71	1,4x10 ⁻⁷	34,734	1089,8
III-430/168					3,5x10 ⁻⁷	39,558	1056,4
III-500/168					5,2x10 ⁻⁷	42,453	990,6

DELAYED HYDRIDE CRACKING: THEORETICAL MODEL TESTING TO PREDICT CRACKING VELOCITY

Mieza, J. I., Domizzi, G., Vigna, G. L.

Grupo Daño por Hidrógeno, Dpto. Materiales, CAC, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, San Martín (B1650KNA), Bs. As., Argentina.

mieza@cnea.gov.ar , domizzi@cnea.gov.ar , vigna@cnea.gov.ar

ABSTRACT

Pressure tubes from CANDU nuclear reactors as any other component manufactured with Zr alloys are prone to delayed hydride cracking. That is why it is important to be able to predict the cracking velocity during the component lifetime from parameters easy to be measured, such as: hydrogen concentration, mechanical and microstructural properties.

Two of the theoretical models reported in literature to calculate the DHC velocity were chosen and combined, and using the appropriate variables allowed a comparison with experimental results of samples from Zr-2.5Nb tubes with different mechanical and structural properties. In addition, velocities measured by other authors in irradiated materials could be reproduced using the model described above.