

Evaluación por corrientes inducidas de las conductividades eléctricas y de los espesores de óxido de Zry-4 corroído en solución de LiOH

Javier O Fava¹, Marta C Ruch¹, Liliana S Lanzani² y Sebastián Müller²

Comisión Nacional de Energía Atómica

¹UA Ensayos no Destructivos y Estructurales, ²UA Materiales

San Martín, Buenos Aires, B1650KNA, Argentina

(54) 11 6772-7739

Fax: (54) 11 6772-7233

fava@cnea.gov.ar

Resumen

Se caracterizó aplicando el método de ensayos no destructivos por corrientes inducidas (CI) el grado de corrosión de muestras de Zircaloy-4 (Zry-4); para lograrlo se determinaron las conductividades y los espesores de óxido. La evaluación de conductividades por CI se realizó mediante un método no convencional, no comparativo, que permite determinar las conductividades a través de ajustes entre datos experimentales de impedancias y cálculos teóricos aplicando cuadrados mínimos. La conductividad eléctrica de las muestras se midió, también, en forma directa por el método de van der Pauw. El espesor de capa de óxido se determinó con el equipo comercial Fischer® MP-40, el cual aplica CI. La corrosión de las probetas evaluadas se logró mediante autoclaveados en solución de LiOH, obteniéndose contenidos de hidrógeno de 142 hasta 2019 ppm. Se lograron valores satisfactorios para las conductividades y se analizó la factibilidad del empleo del método de evaluación para determinar el grado de corrosión de aleaciones de circonio.

1. Introducción

En el campo de los ensayos no destructivos, las inspecciones por CI son ampliamente usadas para detectar fisuras, productos de corrosión y otros defectos en estructuras metálicas. También se emplean para la evaluación de espesores no conductores sobre aleaciones metálicas y de propiedades físicas tales como las conductividades eléctricas y las permeabilidades magnéticas. En sus aplicaciones más difundidas, el método de CI es un *método comparativo*: se basa en la utilización de patrones que permiten la estimación de los tamaños de los defectos, de los productos de corrosión, de las propiedades físicas o de los espesores que recubren los materiales evaluados.

Desde hace varios años se ha investigado el desarrollo de aplicaciones basadas en el conocimiento de los primeros principios de la interacción entre los campos electromagnéticos producidos por las bobinas de inspección y el material conductor a inspeccionar. La determinación, por ejemplo, del tamaño de un defecto desconocido o de una propiedad de un conductor a partir de la medición de la respuesta de una sonda de CI es un problema inverso, y requiere, como prerequisite, la solución del problema directo de calcular la misma respuesta de la bobina en una situación conocida de ensayo. El problema directo ha sido estudiado en trabajos científicos y como

consecuencia se dispone actualmente de diversos modelos teóricos con los cuales se puede predecir el cambio de impedancia que experimenta una bobina de CI frente a un defecto, a un cambio de propiedad del material o de algún otro parámetro que define el ensayo; como puede ser el lift-off. En [1] los autores desarrollan el modelado analítico de diferentes problemas de CI haciendo énfasis en los métodos de análisis, por lo que [1] constituye un excelente libro que resume algunos de los métodos de modelado. En cuanto al problema inverso, en [2] se presenta una serie de problemas con el objetivo de verificar cálculos teóricos de tamaños y formas de defectos a través del ajuste de mediciones del cambio de la impedancia de sondas cilíndricas en función de la frecuencia. En [3] se analiza la validez de expresiones teóricas de la impedancia de sondas cilíndricas y planas circulares sobre sustratos ferromagnéticos conductores con y sin defectos. La validación de dichas expresiones se hace mediante el ajuste con mediciones del cambio de la impedancia. Los autores de [4] presentan expresiones teóricas para el cálculo de la impedancia de bobinas planas rectangulares y las predicciones teóricas hechas son validadas contra mediciones experimentales. Los ajustes o validaciones, entre cálculos teóricos y mediciones experimentales de la impedancia de las sondas, que se llevan a cabo en [2], [3] y [4] emplean el método de los cuadrados mínimos como método de inversión para determinar algún parámetro del ensayo (a los parámetros así hallados se los llama *parámetros efectivos*): conductividad, lift-off o permeabilidad. Existen otros métodos de inversión, como por ejemplo el de redes neuronales, empleado en [5] para determinar las conductividades de muestras de Zr-2.5%Nb con diferentes concentraciones de hidrógeno.

En este trabajo se determinaron los valores de las conductividades eléctricas de un conjunto de muestras de Zry-4 con diferentes contenidos de hidrógeno. Dichas conductividades fueron halladas como parámetros efectivos, utilizando como método de inversión el ajuste mediante cuadrados mínimos de los datos experimentales de las impedancias de las bobinas, con los cálculos teóricos.

Las muestras de Zry-4 fueron preparadas por corrosión acelerada en solución acuosa de LiOH en autoclave a alta presión y temperatura. Este proceso produce corrosión acuosa acelerada y tiene como consecuencia la formación de una capa de óxido de circonio (ZrO_2) sobre las superficies de las muestras y el ingreso de hidrógeno en la matriz de Zry-4. La mayoría del hidrógeno ingresado se encuentra precipitado en forma de hidruro de circonio a temperatura ambiente, debido a la baja solubilidad del hidrógeno en el circonio a baja temperatura. La presencia de hidruros modifica las propiedades mecánicas del circonio y sus aleaciones, fragilizándolas. Además producen cambios en la conductividad de la aleación.

El interés de este estudio radica en el hecho de que las aleaciones de circonio empleadas en los reactores nucleares sufren corrosión acuosa durante su vida útil dentro del reactor. Por lo tanto la evaluación de alguna magnitud que dé cuenta del estado de corrosión de la aleación resulta valiosa para el monitoreo de la salud estructural (*Structural Health Monitoring*). Esas magnitudes podrían ser el espesor de la capa de óxido formado o la conductividad de la aleación.

Además de la determinación de las conductividades eléctricas de las muestras como parámetros efectivos del ensayo de CI, las conductividades fueron medidas por el método de van der Pauw, [6], como método independiente del de CI.

Por otro lado las muestras de Zry-4 fueron caracterizadas mediante la medición del espesor de las capas de óxido formadas y la cantidad de hidrógeno incorporada durante el proceso de corrosión.

2. Experimental

2.1 Bobina utilizada para la evaluación de las conductividades

Se plantea estudiar la determinación de la conductividad de diferentes muestras de Zry-4 corroídas en autoclave mediante la aplicación de un método inverso. Para esto es necesario utilizar bobinas para las cuales se conozcan las expresiones que determinan los campos electromagnéticos producidos por las mismas en la situación de trabajo. Se cuenta con un conjunto de bobinas planas rectangulares para las cuales se conocen las expresiones matemáticas que permiten obtener los valores de su impedancia, [7]. Una de dichas bobinas es la esquematizada en la figura 1. La bobina fue construida con la técnica de fabricación de circuitos impresos y está formada por caminos de cobre electrolítico de sección aproximadamente rectangular. Estos caminos están depositados sobre un substrato de fibra de vidrio, en ambas caras del mismo, formando las dos capas de la bobina. Así la bobina está formada por dos caminos de cobre de 10 vueltas cada uno depositados sobre las caras opuestas del mismo substrato aislante.

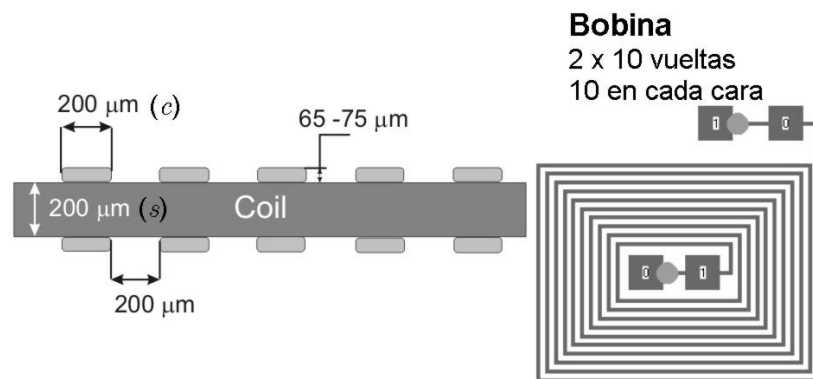


Figura 1. Características generales de la bobina plana utilizada para evaluar la conductividad.

Según la información aportada por el fabricante, el ancho de los caminos de cobre (denotado con c) y la separación entre los mismos miden alrededor de 0.2 mm (200 μm en la figura 1), el espesor de estos caminos es aproximadamente de 0.065 mm (65-75 μm en la figura 1) y el espesor del substrato de fibra de vidrio (identificado como s) es de 200 μm . La bobina está recubierta por una película antisoldante protectora de 20 μm . El área de la bobina es de 131 mm^2 (siendo un rectángulo de 12.8 mm por 10.2 mm).

Los valores de s y del espesor de los caminos se midieron también para conocer sus valores reales. Estas mediciones se realizaron sobre la sección transversal de los caminos de cobre utilizando un ocular graduado en un microscopio óptico. Los valores obtenidos están en tabla 1. Para c y la separación entre los caminos de cobre se tomaron los valores aportados por el fabricante, que también se presentan en la tabla 1.

Para poder utilizar la bobina se la montó sobre soportes. Estos son bloques de acrílico de 40 mm x 20 mm x 10 mm; sobre una de cuyas caras mayores se maquinó un surco, paralelo a la misma, donde se adhirieron las bobinas. La profundidad de estos surcos y el espesor de las bobinas determinan el lift-off. A través de agujeros y conectores convenientes se completan los contactos eléctricos que permiten conectar las bobinas con el equipo de medición. Estos arreglos más los cables de conexión al equipo de medición constituyen las *sondas*: es decir el conjunto bobina más soporte más cables.

Las mediciones del lift-off se hicieron con un calibre digital cuya menor división es la milésima de milímetro. Estas medidas se llevaron a cabo una vez armada la sonda y los valores presentados en la tabla 1 son el resultado del promedio y análisis de 10 valores.

Tabla 1. Valores medidos o aportados por el fabricante de los parámetros constructivos de las bobinas y mediciones del lift-off de cada sonda.

	Bobina plana
c (ancho de los caminos) (μm) Dato del fabricante	203,2 (8 milésimas de pulgada)
Separación entre caminos (μm) Dato del fabricante	203,2 (8 milésimas de pulgada)
Espesor de los caminos (μm) Medido	65 ± 5
s (espesor del sustrato) (μm) Medido	195 ± 5
Lift-off (μm) Medido	280 ± 10

2.2 Preparación de las muestras de Zry-4 y caracterización

2.2.1 Preparación

Un conjunto de muestras de Zry-4 fue sometido a ensayos de corrosión acelerada en autoclave en solución de LiOH 1M a $(343 \pm 3)^\circ\text{C}$ y $(13.6 \pm 0,1)$ MPa. El enfriamiento de las muestras fue en la misma autoclave, $v_c = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Con este procedimiento se logran espesores de óxido y contenidos de hidrógeno elevados en un intervalo de tiempo pequeño, comparado con la corrosión que sucede dentro de un reactor, [8]. El espesor de óxido así como la cantidad de hidrógeno introducida en el material se controló mediante el tiempo de autoclaveado.

De una planchuela de Zry-4 de 500 mm x 50 mm x 5 mm se cortaron 8 muestras de 50 mm x 54 mm x 5 mm las que se identificaron como M1, M2,... y M8. M8 fue dejada como “blanco”, es decir no se la sometió a tratamiento en autoclave. En este trabajo sólo se analizan los resultados para las muestras identificadas como M8, M7, M6 y M3. La microestructura del material de partida fue la típica para el Zry-4: granos de α -Zr equiaxiados y precipitados de $\text{Zr}(\text{Fe}/\text{Cr})_2$ uniformemente distribuidos.

Durante el transcurso de los tratamientos en autoclave se fue evaluando la cinética de la corrosión a través del aumento de peso de las muestras en cada ciclo de autoclave. Mediante esta evaluación se puede estimar el espesor de óxido formado. Los espesores de óxido calculados de esta manera se muestran en la columna 3 de la tabla 2. Si se mide la cantidad de hidrógeno que ingresa a cada muestra, también se puede estimar la cantidad de hidrógeno absorbida por cada una teniendo en cuenta la cantidad de H_2 liberado en la reacción de corrosión ($\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$) y la fracción de ingreso de hidrógeno α (*hydrogen pickup*). El *pickup* se define como la razón entre la masa de H total liberada por la reacción y la masa de H que efectivamente ingresa a la muestra: $\alpha = m_{\text{H, ingresado}}/m_{\text{H, total liberada}}$, razón que depende del material y de las condiciones del ensayo. Para el caso del Zry-4 en las condiciones utilizadas aquí se verificó en trabajos previos, [9] y [10], que α puede estar entre 0,6 y 0,8. En los ensayos que corresponden a este trabajo se lograron valores de α entre 0,6 y 0,9, con valor promedio de 0,78.

Finalizados los tratamientos de autoclave se analizó la distribución de hidruros precipitados en cada muestra mediante metalografía óptica. Las observaciones metalográficas se hicieron sobre una de las caras de 5 mm x 54 mm de cada muestra. En

todas las muestras se observaron conglomerados de alta concentración de hidruros en las interfaces óxido/metal disminuyendo la concentración de hidruros hacia el interior de las muestras, siendo mínima en la región correspondiente al plano medio de cada una. Un ejemplo de esto es la figura 2, en la que se presenta una composición de dos micrografías de la probeta M6, con $[H] = 835$ ppm. En esa figura se observa la capa de hidruros formada contra el óxido (parte (a)) y la distribución de hidruros en el centro de la muestra (parte (b)). En esta última la distribución es un fibrado de plaquetas; pero sin los conglomerados que se observan cerca de la interfase óxido/metal.

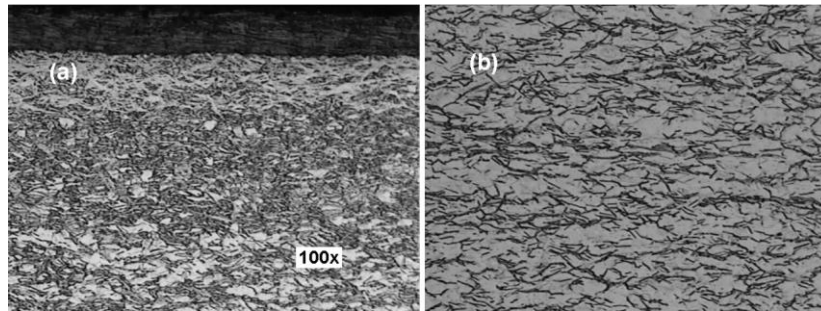


Figura 2. M6, $[H] = 835$ ppm (a) distribución de hidruros cercana a una de las interfaces óxido/metal, (b) hidruros en el centro de esa muestra.

A fin de eliminar los conglomerados de hidruros y lograr una distribución más homogénea de los mismos en el espesor de las probetas, éstas fueron sometidas a tratamientos térmicos de homogeneización de 275 minutos de duración a 450°C con templado en agua ($v_c = 300^{\circ}\text{C}/\text{seg}$). Se realizó un total de 29 de estos tratamientos a cada muestra.

En la figura 3 se muestra la distribución final de los hidruros de la probeta M6, luego de los tratamientos térmicos de homogeneización. Se observa que la homogeneización lograda fue aceptable.

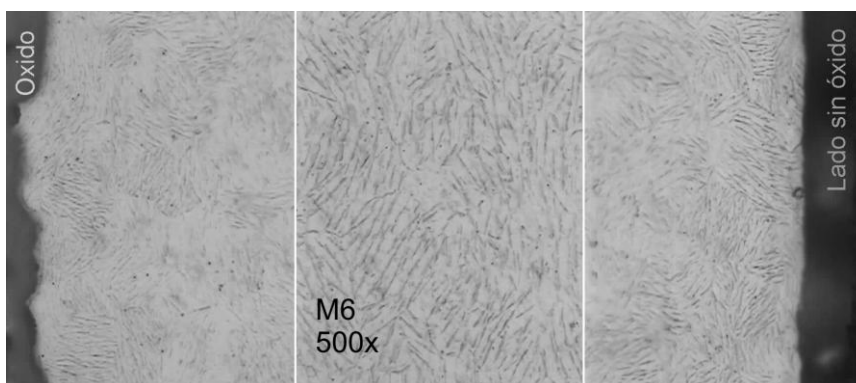


Figura 3: Imágenes de MO 500x. Distribución final de los hidruros.

Por motivos que se discutirán más adelante, se eliminó el óxido de una de las dos caras mayores de cada probeta, mediante un desbaste con papeles de carburo de silicio al agua. En la figura 3 ese lado corresponde a la denominación “Lado sin óxido”.

Luego de finalizada la preparación de las muestras se determinaron experimentalmente las concentraciones de hidrógeno de cada muestra en un analizador LECO®. Los valores de las concentraciones de hidrógeno de las muestras estudiadas se presentan en la columna 2 de la tabla 2.

M7 es la muestra con la menor concentración de hidrógeno, M6 corresponde a una concentración intermedia y M3 resultó ser la muestra con mayor contenido de hidrógeno.

En cada caso, el aspecto de la capa de óxido depende de su espesor, es decir del nivel de corrosión sufrido por cada probeta. La muestra M7 (la de menor espesor de óxido) presentó un óxido marrón-grisáceo muy oscuro (casi negro) y brillante. Para M6 el óxido pasa a ser marrón claro. M3 presentó *spalling* (descascaramiento del óxido). Previo al descascaramiento se producen pequeñas ampollas de óxido en las zonas a descascararse. La presencia de *spalling* influye sobre las mediciones de las capas de óxido. En efecto, si el espesor de óxido se mide sobre la ampolla, se obtendrá un valor mayor que en las zonas donde es adherente. Por lo tanto, en esas muestras, hay zonas localizadas en las cuales los espesores de óxido medidos en forma no destructiva son mayores que los promedios obtenidos en las zonas sin *spalling*. Esta es una cuestión a tener en cuenta cuando se mide el óxido por cualquier método que sea.

2.2.2 Evaluación por CI de los espesores de la capa de óxido

Para la evaluación de los espesores de óxido se utilizó un medidor comercial de espesores Fischer® DualScope MP40. El medidor Fischer utiliza el método de CI. Se empleó la sonda Fischer modelo ETD3.3, la misma tiene un área de apoyo, sobre la zona a medir, correspondiente a un círculo de 1 mm de diámetro y está especificada para medir recubrimientos no conductores sobre sustratos metálicos no ferromagnéticos.

Con el objetivo de obtener una medida promedio de los espesores de las capas de óxido y dada la pequeña área de apoyo de la sonda que se utilizó con el equipo Fischer, se dividió cada muestra en 9 zonas como las que se muestran en la figura 4. Sobre cada una de estas zonas se tomaron 5 mediciones, es decir que se recolectó un total de 45 mediciones para cada cara de cada muestra y se promediaron.

En la muestra M3 también se realizaron 10 mediciones sobre algunas de las pequeñas ampollas anteriores al descascaramiento. En M3 las primeras 45 mediciones tomadas con el medidor de espesores Fischer fueron hechas sobre zonas sin *spalling*. Las mediciones obtenidas están en la columna 4 de la tabla 2. Las mediciones tomadas sobre las ampollas de *spalling* en M3 dieron como resultado un espesor de $(216 \pm 27) \mu\text{m}$.

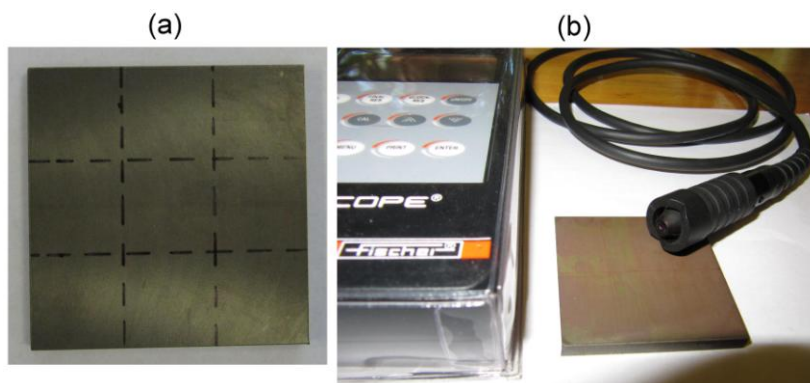


Figura 4. a) Muestra con las divisiones marcadas sobre la superficie para medir el espesor del óxido con el equipo Fischer. b) Sonda utilizada.

2.2.3 Medición de las conductividades por el método de van der Pauw

Con los hidruros mejor distribuidos en el volumen de las muestras se procedió a medir su conductividad eléctrica (σ) por el método de van der Pauw, [6], como independiente al de CI. Este método se basa en inyectar una corriente continua conocida por dos puntos de un cuerpo y medir la caída de tensión entre otros dos puntos (no es el método clásico de 4 puntas). Es obvio que los contactos para estas mediciones se deben apoyar sobre una cara sin óxido de las muestras (por este motivo, se desbastó la capa de óxido de una de las caras de las probetas). El cuerpo debe ser una lámina de caras paralelas de espesor conocido y sin agujeros; pero sin restricciones en cuanto a la forma. Para más detalles sobre el método referirse a [6].

Tabla 2. Concentraciones de hidrógeno, espesores de óxido estimados a través de la cinética, espesores de óxido medidos con el equipo Fischer y conductividades medidas por el método de van der Pauw.

	[H] LECO ppm	e_{Ox} Estimado μm	e_{Ox} Fischer μm	σ van der Pauw S/m
M8 (blanco)	5.9 ± 0.9			$(1.369 \pm 0.005) \times 10^6$
M7	142 ± 21	14.5 ± 0.2	15.7 ± 0.9	$(1.366 \pm 0.005) \times 10^6$
M6	835 ± 126	62 ± 1	74 ± 2	$(1.345 \pm 0.003) \times 10^6$
M3	2019 ± 202	153 ± 2	174 ± 4	$(1.335 \pm 0.006) \times 10^6$

2.3 Mediciones de la impedancia de la sonda plana

Para medir las impedancias de la sonda plana se utilizó un analizador de impedancia Solartron SI 1260. Este equipo permite hacer mediciones en el rango de frecuencia de 10 mHz a 32 MHz, con tensiones entre 0 y 3 V para frecuencias menores a 10 MHz y tensiones entre 0 y 1 V para frecuencias mayores a 10 MHz. Se utilizó en el rango 100 Hz a 5 MHz, con una tensión aplicada entre 100 mV y 500 mV. El rango de frecuencias considerado debe ser adecuado a la sonda utilizada, es decir que no la lleve a la resonancia y se obtenga una aceptable relación señal ruido.

El proceso de medición es el siguiente: se apoya la sonda sobre la muestra cuya conductividad se quiere determinar y se hace un barrido en frecuencia, registrándose para cada muestra M_i una curva $Z_{M_i}(f, \mu_{M_i}, \sigma_{M_i}, l_{off, M_i})$, donde μ_{M_i} , σ_{M_i} , l_{off, M_i} serían las incógnitas.

Estas Z_{M_i} se corrigen para eliminar los efectos de las resistencias y las capacidades de los cables y de la propia bobina – comportamiento no ideal de las bobinas –, efectos cuya influencia sobre las mediciones aumenta con la frecuencia. Para una discusión más amplia de la necesidad y efecto de estas correcciones el lector se puede remitir a [2], [3] y [11]. Para estas correcciones se utilizan las mediciones de la impedancia de baja frecuencia: 100 Hz a 100 kHz. Las mediciones así corregidas, Z_{M_i} , son las que se ajustan con el modelo teórico que permita calcular la impedancia de la bobina, $Z_{Ti}(f, \mu_{M_i}, \sigma_{M_i}, l_{off, M_i})$, en la situación del ensayo.

Las mediciones experimentales de la impedancia de la sonda plana se realizaron en dos situaciones diferentes: (i) Sobre la cara mayor de la que había sido desbastado el óxido y (ii) sobre la otra cara mayor que quedó con el óxido. La primera de las mediciones se llevó a cabo para validar el método y comparar los resultados directamente con las mediciones obtenidas por el método de van der Pauw. La otra medición es la que más sentido tiene desde el punto de vista de una evaluación por CI, ya que en ese tipo de

ensayos no se practica el desbaste del óxido que pueda formarse sobre el componente a inspeccionar.

3. Evaluación de las conductividades con las bobinas planas

En esta sección describiremos cómo fueron determinadas las conductividades σ_{Mi} de las muestras, a partir de las mediciones de impedancia corregidas Z_{MCi} y de las impedancias teóricas Z_{Ti} .

Los ensayos de evaluación de conductividades por CI son comparativos [12]. Es decir, se basan en comparar la variación de la impedancia de una bobina cuando la misma se apoya y luego se aleja de los diferentes sustratos metálicos, algunos de los cuales deben ser patrones de conductividad conocida. Se comparan las señales obtenidas de los sustratos incógnitas con las señales de los patrones y así se pueden estimar las conductividades de los primeros por algún método de interpolación. En general se trabaja a una frecuencia fija, que asegure una penetración adecuada en el material. Las señales que se utilizan son proporcionales a las componentes real e imaginaria de la impedancia Z de la sonda.

En este trabajo con el equipo Solartron se realizaron mediciones de Z en el rango de frecuencias $[f_i, f_f]$, amplio y adecuado a la sonda utilizada, como ya se mencionó. Se hace el barrido en frecuencia, obteniéndose la curva $Z_{Mi}(f, \mu_{Mi}, \sigma_{Mi}, l_{off, Mi})$, para cada muestra M_i .

Las Z_{Mi} corregidas, para eliminar los efectos que hacen a las bobinas no ideales, Z_{MCi} , son las que se ajustan con el modelo teórico apropiado que permita calcular las $Z_{Ti}(f, \mu_{Mi}, \sigma_{Mi}, l_{offMi})$, como ya se dijo. Esto quiere decir que el modelo teórico a utilizar permite calcular los campos electromagnéticos y la impedancia de la bobina en función de los parámetros: f (frecuencia a la cual se realiza cada medición del barrido), μ_{rMi} (permeabilidad magnética relativa del material, en el caso el Zry-4 es igual a 1), σ_{Mi} (conductividad eléctrica del material), l_{offMi} (lift-off: separación entre la bobina y el metal a evaluar) y la geometría de la bobina.

El modelo teórico aplicado fue calculado en trabajos anteriores, [13] y [7]. Las expresiones que se obtienen en los trabajos recién citados nos proporcionan fórmulas analíticas del cambio de la impedancia de la sonda en las condiciones de trabajo. Esas expresiones son las que dan los valores teóricos $Z_{Ti}(f, \mu_{Mi}, \sigma_{Mi}, l_{offMi})$.

Se aplicó un ajuste por cuadrados mínimos con una función arbitraria, determinada por los valores de $Z_{Ti}(f, \mu_{Mi}, \sigma_{Mi}, l_{offMi})$. Como es sabido al realizar el ajuste por cuadrados mínimos se busca minimizar una función χ^2 , la cual es función de uno o varios de los parámetros a estimar, [14] y [2]. En nuestro caso, justamente, dichos parámetros son σ_{Mi} y l_{offMi} , y por lo tanto se minimizaron las funciones $\chi^2(l_{offMi})$ y $\chi^2(\sigma_{Mi})$.

El cálculo de la impedancia y su utilización para el ajuste de los datos experimentales mediante la minimización de χ^2 se llevó a cabo mediante programas hechos en C++. El procedimiento seguido fue el siguiente: Primero se determinó el lift-off efectivo de la sonda para cada muestra (los l_{offMi}) minimizando $\chi^2(l_{offMi})$ mediante el ajuste de los datos experimentales con los cálculos teóricos en el rango de alta frecuencia: entre 3 MHz y 5 MHz. Luego estos l_{offMi} se toman como valores de entrada para el cálculo de las conductividades. Para el cálculo de las conductividades, σ_{Mi} , se procede de manera análoga que para el de los lift-off efectivos; pero en todo el rango de frecuencia en el cual esta bobina tiene una respuesta aceptable: 250 kHz a 5 MHz. Este rango de

frecuencias se evalúa según la validez del modelo teórico en el propio rango a utilizar y depende de cada bobina. El hecho que se puedan calcular los l_{offMi} como parámetros independientes de las σ_{Mi} se debe a que los efectos que producen las variaciones en el lift-off sobre el cambio de la impedancia son dominantes a frecuencias altas, [3].

Los valores efectivos de los lift-off, calculados con los ajustes con cuadrados mínimos a alta frecuencia se obtuvieron para ambas formas de medir, es decir, sobre la cara sin óxido y sobre la cara con óxido y son los que se incluyen en los cálculos de las respectivas conductividades.

Al evaluar las funciones $\chi^2(l_{offMi})$ y $\chi^2(\sigma_{Mi})$ para encontrar sus mínimos, se van variando l_{offMi} y σ_{Mi} a incrementos fijos (propios para cada parámetro). En los cálculos hechos en este trabajo: para l_{offMi} se consideró un incremento de $1 \mu m$ y para σ_{Mi} un incremento de $0.001 \times 10^6 S/m$. Un intervalo igual al doble de estos incrementos centrado en el valor de los respectivos mínimos, puede considerarse como la incertidumbre en la estimación de esos mínimos.

4. Resultados

Los valores de los lift-off medidos junto con los valores hallados para los lift-off efectivos de la sonda para cada muestra se presentan en la tabla 3, ordenados por concentraciones de hidrógeno creciente. En dicha tabla se agrupan los valores obtenidos tanto para las mediciones sobre la cara sin óxido como sobre la cara con óxido. El lift-off medido para las evaluaciones sobre la cara sin óxido corresponde al propio de la sonda (última fila de la tabla 1). El lift-off total medido para el caso de las mediciones de Z hechas sobre la cara con óxido está en realidad formado por la suma de dos términos. Uno corresponde a la capa de óxido aislante que recubre cada muestra, y son los valores que se presentan en la cuarta columna de tabla 2; el otro es el lift-off propio de la sonda.

Tabla 3. Resultados de las mediciones y cálculos de los lift-off de las sondas.

	[H] LECO ppm	Cara sin óxido		Cara con óxido	
		l_{off} medido μm	l_{offM} efectivo μm	l_{off} medido μm	l_{offM} efectivo μm
M8	5.9 ± 0.9	280 ± 10	290		
M7	142 ± 21		282	296 ± 11	302
M6	835 ± 126		281	354 ± 12	344
M3	2019 ± 202		261	454 ± 14	483

Las conductividades efectivas obtenidas del ajuste de las mediciones experimentales con los resultados teóricos se ordenan en la tabla 4. Se presentan tanto los resultados para las evaluaciones sobre la cara sin óxido como sobre la cara con óxido. En la misma tabla, a modo de comparación, se vuelven a copiar las conductividades determinadas por el método de van der Pauw.

Considerando las dificultades que se plantean en el modelado teórico de bobinas reales rectangulares planas del tamaño de la utilizada aquí, [13], podemos decir que se obtuvieron buenos acuerdos entre las predicciones teóricas y los datos experimentales en el rango de frecuencias aptas para dicha bobina.

Las diferencias en los lift-off medidos y efectivos se deben a que el apoyo de las bobinas sobre las muestras no logra ser exactamente equivalente al lift-off que se pueda

medir con un calibre o un micrómetro al armar una sonda. Otra cuestión que también afecta al valor efectivo del lift-off es que, por una cuestión práctica del armado de la sonda, la bobina no siempre resulta totalmente paralela a la superficie del material a inspeccionar. Además el área de apoyo de la sonda que contiene la bobina plana es un rectángulo de 20 mm por 40 mm, por lo tanto el lift-off efectivo al apoyar esta sonda se aproximará a un promedio de los valores máximos del óxido. La mayor discrepancia entre los valores del lift-off medido y el efectivo es para la muestra M3, y se debe a que en esta muestra se produjeron ampollas durante el proceso de corrosión (spalling). No obstante todo esto, son los valores efectivos del lift-off los que se deben introducir en los cálculos teóricos posteriores que se emplean para hallar las conductividades efectivas. En general es común encontrar discrepancias considerables entre los lift-off medidos y los efectivos en los trabajos del tipo del que se presenta aquí, [2].

Tabla 4. Resultados de las evaluaciones de las conductividades

	[H] LECO ppm	σ van der Pauw S/m	Cara sin óxido σ_{Mi} efectiva S/m	Cara con óxido σ_{Mi} efectiva S/m
M8	5.9 ± 0.9	(1.369 ± 0.005)x10 ⁶	1.390 x 10 ⁶	
M7	142 ± 21	(1.366 ± 0.005)x10 ⁶	1.389 x 10 ⁶	1.386 x 10 ⁶
M6	835 ± 126	(1.345 ± 0.003)x10 ⁶	1.384 x 10 ⁶	1.373 x 10 ⁶
M3	2019 ± 202	(1.335 ± 0.006)x10 ⁶	1.352 x 10 ⁶	1.348 x 10 ⁶

Sobre los valores obtenidos para las conductividades efectivas, se puede decir que el ajuste logrado entre teoría y experimento también es bueno. Lo más importante a señalar es que las conductividades calculadas disminuyen en el mismo sentido que las mediciones hechas por el método de van der Pauw y corresponde al aumento de la concentración de hidrógeno. Es decir, que con el método inverso aplicado en este trabajo se logra discriminar los valores de las conductividades de las muestras analizadas, tanto en la evaluación directa sobre el metal como en la inspección sobre la cara con óxido.

Un aspecto a resaltar de la caracterización de las muestras es la poca variación en los valores de las conductividades en la amplia diferencia de concentraciones de hidrógeno. Esto muestra un límite para la aplicación de la determinación de conductividades como método para evaluar el estado de corrosión de un componente.

5. Conclusiones

Al finalizar el proceso de corrosión en autoclave todas las muestras presentaron conglomerados de alta concentración de hidruros (a veces formando capas) en la zona de interfase metal/óxido. Fue necesario homogeneizar este tipo de distribuciones antes de desbastar el óxido formado en una de las caras mayores de las muestras para medir las conductividad de los sustratos de Zry-4 por el método de van der Pauw.

Al determinar las conductividades por el método de van der Pauw, como método independiente al de CI, se encontró que las conductividades de las muestras presentan un rango de variación pequeño, para las concentraciones de H estudiadas. Esto marca un límite para poder discriminar, por el método de CI, entre las conductividades de componentes de Zry-4 con diferentes grados de hidruración.

Las mediciones de las capas de óxido hechas con la sonda comercial Fischer están en buen acuerdo con los espesores calculados a través del aumento de peso en cada ciclo de autoclaveado, dando las mediciones que emplean el método de CI valores siempre mayores a los calculados. Las diferencias que se registran entre estas dos maneras de evaluar los espesores de óxido aumentan con el grado de corrosión de la muestra; esto puede deberse a que la densidad del óxido formado disminuye a medida que aumenta su espesor, y a presencia de ampollas.

Mediante el cálculo de los campos electromagnéticos que produce una bobina en un ensayo por CI se pudieron determinar los valores de las conductividades de muestras de Zry-4 con diferentes contenidos de hidrógeno y recubiertas con una capa de óxido productos de la corrosión. Es decir, se resolvió el problema de una bobina particular excitada con una corriente alterna de frecuencia f y colocada sobre un sustrato conductor; y mediante el ajuste de las mediciones experimentales (realizadas en esas mismas condiciones) con las funciones que resultaron de la resolución teórica fue posible obtener los valores de las conductividades de los sustratos. Se debe marcar la gran importancia de la determinación de las conductividades de esta manera porque no se está aplicando el método comparativo, que es el más utilizado en CI. No obstante, para validar el método, se necesitó conocer los valores de conductividades de los sustratos mediante un procedimiento de medición diferente del de CI.

Tanto el espesor del óxido formado sobre las muestras como las conductividades de las mismas se puede emplear para evaluar y seguir en el tiempo el grado de hidruración (o corrosión) del componente. Aunque, para el caso del Zry-4 con diferentes contenidos de hidrógeno la conductividad no presenta un intervalo de variación amplio (en el rango estudiado) que permita una precisión comparable con la que se obtiene del análisis del aumento del espesor de la capa de óxido para mensurar el estado de la corrosión.

El rango de variación de la conductividad para muestras de Zry-4 con concentraciones de hidrógeno entre 5.9 ppm y 2019 ppm en peso resultó ser de un 2.5 % respecto del valor de la muestra con mayor valor de conductividad, que es la de menor cantidad de hidrógeno.

Ese estrecho rango de variación de las conductividades determina la limitación de la aplicación del método de CI para la evaluación de las mismas, de la manera que se buscó aplicar aquí.

Las conductividades de las muestras M7 y M6 se diferencian en un 1.5 %, mientras que para las conductividades de las muestras M6 y M3 esa diferencia resultó ser del 0.8 %. Por lo tanto, podemos tomar a este último porcentaje, en la diferencia de las conductividades de dos sustratos, como el límite de discriminación de la sonda utilizada con el método de CI planteado en este trabajo.

No obstante, una conclusión importante de este trabajo, es que a través de los cálculos teóricos que describen la bobina y de mediciones de su impedancia se puede calcular la conductividad de una muestra metálica. Para lograr esto se deben conocer: por un lado la aplicación de la técnica de CI y por otro las expresiones de los campos electromagnéticos que afectan la bobina utilizada en las condiciones del ensayo.

Agradecimientos

Al Instituto Sabato (CNEA-UNSAM), al grupo Difusión, al grupo MEMS, al Laboratorio de Compuestos de Uranio, al taller de la UA ENDE, a la Sección Metalografía, al grupo de Daño por Hidrógeno y al grupo ME, todos del CAC, CNEA.

Referencias

1. T P Theodoulidis and E E Kriezis, 'Eddy Current Canonical Problems (with Applications to Nondestructive Evaluation)', Forsyth: Tech Science Press, 2006.
2. D J Harrisson, L D Jones, and S K Burke, 'Benchmark Problems for Defect Size and Shape Determination in Eddy-Current Nondestructive Evaluation', Journal of Nondestructive Evaluation, Vol 15, No 1, pp 21-34, 1995.
3. R J Ditchburn, S K Burke, and M Posada, 'Eddy-Current Nondestructive Inspection with Thin Spiral Coils: Long Cracks in Steel', Journal of Nondestructive Evaluation, Vol 22, No 2, pp 63-77, 2003.
4. R J Ditchburn and S K Burke, 'Planar Rectangular Spiral Coils in Eddy-Current Non-Destructive Inspection', NDT & E International, Vol 38, No 8, pp 690-700, 2005.
5. IAEA-TECDOC-1609, 'Intercomparison of Techniques for Inspection and Diagnostics of Heavy Water Reactor Pressure Tubes. Determination of Hydrogen Concentration and Blister Characterization', Vienna: International Atomic Energy Agency, 2009.
6. L J van der Pauw, 'A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape', Philips Research Reports, Vol 13, No 1, pp 1-9, February 1958.
7. J Fava, L Lanzani, and M Ruch, 'Multilayer Planar Rectangular Coils for Eddy Current Testing: Design Considerations', NDT & E International, Vol 42, pp 713-720, 2009.
8. IAEA-TECDOC-996, 'Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants', Vienna: International Atomic Energy Agency, 1998.
9. A Perotti, et al., 'Preparation of Calibration Standards for Eddy Current Assessment of Non-Conductive Coating Thickness', Insight, Vol 43, No 5, pp 323-329, 2001.
10. G Domizzi, et al., 'Supercharging of Zircaloy-4', Journal of Nuclear Materials, Vol 246, No 2-3, pp 247-251, 1997.
11. J R Gosselin, P Rochon, and N Gauthier, 'Study of Eddy Currents in a Cylindrical Wire: An Undergraduate Laboratory Experiment', American Journal of Physics, Vol 50, No 5, pp 440-443, May 1982 1982.
12. ASTM, E - 1004 - 91, Standard Test Method for Electromagnetic (Eddy-Current) Measurements of Electrical Conductivity. 1998. p. 435-438.
13. J Fava and M Ruch, 'Calculation and Simulation of Impedance Diagrams of Planar Rectangular Spiral Coils for Eddy Current Testing', NDT & E International, Vol 39, No 5, pp 414-424, 2006.
14. P R Bevington and D K Robinson, 'Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences', 3th ed: McGraw-Hill Higher Education, 2003.