

## EVALUACIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA INHOMOGÉNEA DE TUBOS DE PRESIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

S.M. Pérez <sup>(1)</sup>, P. Vizcaíno <sup>(1)</sup> y D. Banchik <sup>(1)</sup>

(1) Laboratorio de Materiales Fabricación de Aleaciones Especiales,  
Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA

E-mail: [smgonzalez@cae.cnea.gov.ar](mailto:smgonzalez@cae.cnea.gov.ar)

### RESUMEN

*Los tubos de presión de Zr 2,5%Nb son grandes componentes estructurales de los canales de combustible de los reactores tipo CANDU. En los procesos de fabricación de los tubos de presión (extrusión y trefilado) se realizan rigurosos controles para certificar la estructura interna del material pero como su ensamble en el reactor se hace por rolado, se genera deformación adicional e inhomogénea en la zona de contacto de éstos con los 'end fitting' de acero inoxidable, modificando de esta manera la microestructura original. Dado que esta región es crítica en el comportamiento de los tubos, pudiendo operar como concentradora de tensiones y defectos, es importante caracterizar los cambios microestructurales y morfológicos después del rolado como también evaluar la precipitación local de hidruros que podrían dar lugar a fractura diferida por hidrógeno. En este trabajo se muestra la evaluación de la morfología de precipitación de hidruros en la zona rolada mediante ensayos metalográficos y de microscopía electrónica de barrido. Por otro lado se presentan los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido de muestras de Zr 2.5%Nb laminadas en laboratorio con diferentes porcentajes de deformación, como también de probetas con deformación inhomogénea producto del rolado. Se evalúa la curva calorimétrica relacionándola con microscopías electrónicas de barrido para diferentes etapas del proceso de restauración.*

**PALABRAS CLAVE:** Calorimetría diferencial de barrido - Hidruros - Deformación Plástica

**Tópico 2:** Materiales Metálicos

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1 TUBO DE PRESIÓN

El circonio y sus aleaciones son usados en la industria nuclear para la fabricación de componentes que operan en reactores debido a su alta resistencia a la corrosión, sus buenas propiedades mecánicas y su baja sección eficaz para absorción neutrónica. Uno de los materiales más empleados es el Zr2,5%Nb con el que se fabrican los tubos de presión de los reactores CANDU [1].

Los tubos de presión de Zr 2,5%Nb son grandes componentes estructurales de los reactores de uranio natural moderados con agua pesada tipo CANDU y deben tener una vida útil de hasta 30 años pese a que en operación están sometidos a temperaturas sobre los 313°C, presión interna aproximadamente de 11MPa, flujo neutrónico de cerca de  $3.7 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s y fluencias de más de  $3 \times 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup> (en 30 años). Dichas condiciones producen cambios en las propiedades y las dimensiones de los tubos de presión por mecanismos de daño por irradiación, evolución microestructural, corrosión, fractura diferida por hidrógeno, entre otros [2].

La microestructura de los tubos está compuesta por granos alargados de  $\alpha$ -Zr hexagonal con aproximadamente 0.8% en peso de Nb, rodeados por la fase retenida  $\beta$ -Zr cúbica con cerca del 20% en peso de Nb, correspondiente a la composición en el punto monotectoide del diagrama de fases y que transforma en otras fases con tiempo a temperaturas por debajo de los 600°C [3].

En todas las etapas de obtención de los tubos de presión se realizan rigurosos controles para certificar la estructura interna del material. Debido a que su ensamble en el reactor se hace por rolado, se genera deformación adicional e inhomogénea en la zona de contacto de éstos con los ‘end fitting’ de acero inoxidable. Dado que la junta rolada es el área del tubo que mayor riesgo de falla presenta, debido básicamente a la mayor facilidad de ingreso de deuterio y la alta concentración de tensiones, es importante caracterizar los cambios microestructurales y morfológicos después del rolado como también evaluar la precipitación local de hidruros que podrían dar lugar a fractura diferida por hidrógeno [2].

## 1.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica en la cual se compara la temperatura de la muestra con la de un material térmicamente inerte, ya sea por flujo de calor o por compensación de potencia. Los cambios de temperaturas en las muestras pueden deberse a transiciones entálpicas endotérmicas o exotérmicas o a reacciones debidas a cambios físicos como cambios de fase o variación de la estructura cristalina [4].

El resultado de una prueba DSC es una curva de flujo de calor en función de la temperatura o el tiempo, en la cual las reacciones en la muestra se corresponden con picos. Los efectos sobre o bajo una curva de este tipo pueden usarse para calcular las energías involucradas en las transiciones. La ecuación general que relaciona la señal flujo de calor (dH/dt) con la capacidad calórica del material (Cp), la velocidad de calentamiento (dT/dt) y el flujo de calor como función tiempo a temperatura absoluta (f(T,t)) es la siguiente:

$$dH/dt = C_p(dT/dt) + f(T,t)$$

Los valores de dH/dt positivos implican generación de calor o reacción exotérmica y los valores negativos, absorción de calor o reacción endotérmica.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

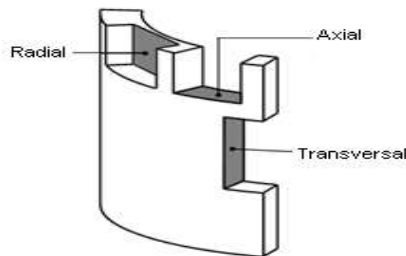
### 2.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y DE PRECIPITACIÓN DE HIDRUROS

Para evaluar la precipitación de hidruros y microestructura en la zona rolada, se extrajeron probetas de dicha zona de un tubo canadiense, rolado en la central nuclear Embalse, a las cuales se les realizó carga catódica de hidrógeno y tratamiento térmico para precipitación de hidruros según se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.** Carga de hidrógeno y tratamiento térmico de las diferentes probetas

Probetas	1.1 / 2.1 / 3.1	1.2 / 2.2 / 3.2	1.3 / 2.3 / 3.3	1.4 / 2.4 / 3.4
CARGA DE HIDROGENO	Sin carga de hidrógeno	1 amperio 20 voltios, 24 horas 85°C	1 amperio 20 voltios 16 horas 85°C	1 amperio 20 voltios 8 horas 85°C
TRATAMIENTO TERMICO	Sin tratamiento térmico	Tratamiento a 400°C por 24 horas	Tratamiento a 350°C por 24 horas	Tratamiento a 300°C por 24 horas

Dado que el material de estudio es anisotrópico, se clasificaron las caras del tubo como axial, transversal y radial, según se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Disposición de las caras en los tubos de presión

Las muestras fueron incluídas en baquelita, pulidas con papel de SiC y atacadas químicamente con una solución de ácido láctico 60% v/v, ácido nítrico 35% v/v y ácido fluorhídrico 5% v/v. Para las micrografías electrónicas, se metalizaron las probetas en una unidad SC7620 Mini Sputter Coater con blanco de platino. El Microscopio Electrónico de Barrido usado es Philips CM 200 Super Twin, equipado con EDAX (UAM, CAC, CNEA).

Se observó la cara transversal de las probetas con varias concentraciones de hidruros y se digitalizaron las imágenes. Se eligió esta cara porque es en la que se ve más claramente si los hidruros pueden dar lugar a fisuración diferida por hidrógeno según la forma en que hayan precipitado (radial o circunferencial).

## **2.2 ANÁLISIS TÉRMICO**

### **2.2.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO**

Las probetas con deformación inhomogénea se tomaron de la zona rolada de un tubo canadiense, rolado en la Central Nuclear Embalse. Se cortaron muestras de aproximadamente 100 mg cada una, se pulieron con papel de SiC y se lavaron en un limpiador ultrasónico.

Las probetas con diferente porcentaje de deformación, fueron obtenidas a partir de un tubo extrudado por la empresa Wah Chang, Oregon, USA. En la Planta Piloto de Fabricación de Aleaciones Especiales (PPFAE) de la CNEA, se extrajeron probetas del tubo que fueron posteriormente laminadas en frío hasta lograr deformación aproximada de 22%, 46%, 59% 72% y 78%. Por cada porcentaje de deformación, se tomaron muestras con similares características a las roladas (100 mg), se pulieron y se lavaron.

Se ensayaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), diez muestras por cada porcentaje de deformación y diez muestras roladas, en un equipo DSC Q200 TA, tecnología Tzero TM-T4 con una rampa de calentamiento de 300°C a 720°C a una velocidad de 20°C/min, en una atmósfera de nitrógeno gaseoso para evitar la oxidación. A partir de las curvas obtenidas, se calculó la temperatura media de los picos, el área bajo los mismos y la energía asociada al evento de restauración correspondiente, usando el software TA Universal Analysis.

### **2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Se tomaron cinco muestras de un tubo extrudado y posteriormente laminado hasta un 78% de deformación y se les hicieron los siguientes tratamientos térmicos: una se dejó en estado de entrega, las otras se sometieron a DSC desde 300°C hasta 550, 600, 640 y 720°C respectivamente, todas a 20°C/min e isoterma final de 30 min. Se incluyeron, se pulieron con papel SiC y se les realizó ataque químico para revelar microestructura con una solución de agua destilada 50% v/v, ácido nítrico 48% v/v y ácido fluorhídrico 2% v/v; finalmente, se metalizaron utilizando un equipo SC7620 Mini Sputter Coater con blanco de platino. Para visualizar la deformación de los granos en la dirección de laminación y evaluar su evolución térmica, se observó la cara transversal de las cinco muestras con diferentes estados de restauración usando un Microscopio Electrónico de Barrido Philips CM 200 Super Twin, equipado con EDAX (UAM, CAC, CNEA).

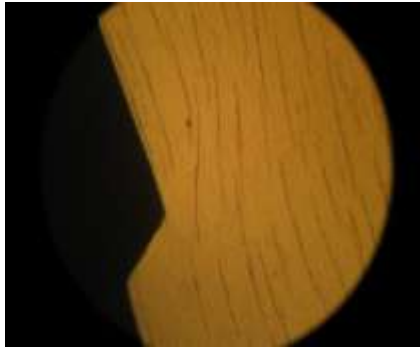
## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y DE PRECIPITACIÓN DE HIDRUROS**

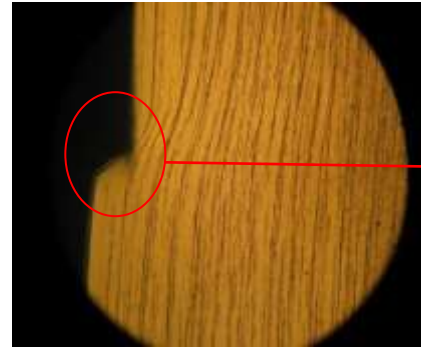
En las Figuras 2 y 3 se muestran las metalografías de dos probetas con diferente tratamiento de precipitación de hidruros, en la Figura 4 se ve el detalle de los hidruros en la zona rolada y en la Figura 5 se muestran los hidruros y las fases alfa y beta del tubo de presión.

Los hidruros corresponden a las líneas oscuras y se observa como éstos, independientemente de su concentración en el material, precipitan en los límites de la fase alfa (Figura 5) de forma circunferencial. De acuerdo a lo reportado en la literatura [5], esta configuración no favorece la fisuración diferida por hidrógeno. Sin embargo, como se ve en la Figura 4, hay zonas en las que las líneas de flujo producto del rolado van del volumen a la superficie y los hidruros también lo hacen, es decir que tienen una componente radial, luego, estas zonas pueden ser más problemáticas para una fisuración de ésta naturaleza que el resto del material en presencia de una tensión aplicada.

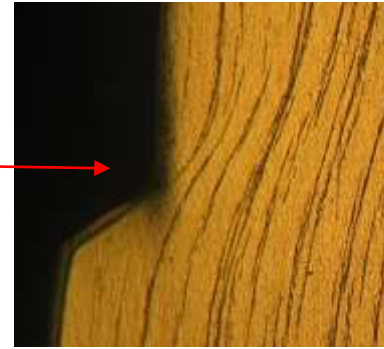
Por otra parte, se observó que la microestructura en la zona rolada es la misma que en el resto del material pudiendo eventualmente disminuir un poco el ancho de las fases debido a la mayor deformación (Fabricación + Rolado) con respecto del resto del tubo.



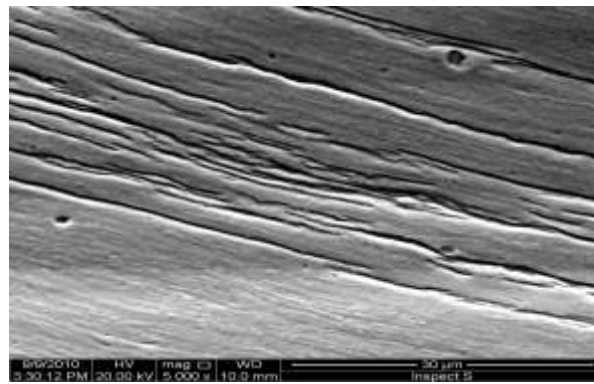
**Figura 2.**  
Carga de hidrógeno 20V-16h  
Tratamiento térmico 350°C-24h



**Figura 3.**  
Carga de hidrógeno 20V-24h  
Tratamiento térmico 400°C-24h



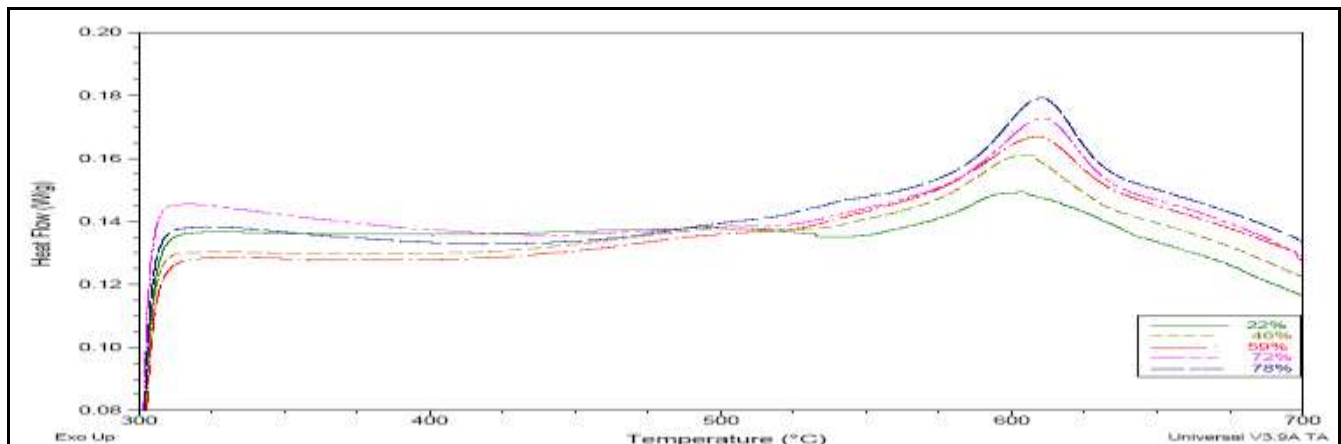
**Figura 4.**  
Detalle de precipitación de  
hidruros en la zona rolada



**Figura 5.** Carga de hidrógeno 20V – 24h, Tratamiento térmico 400°C-24h

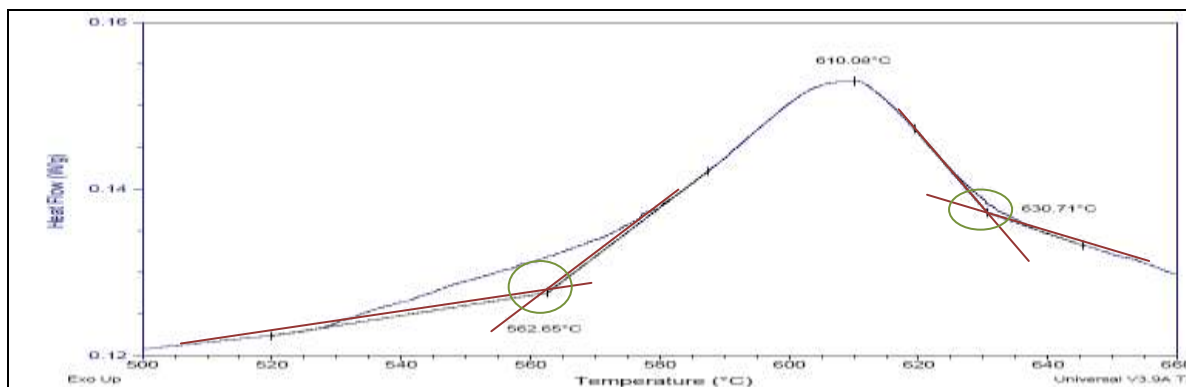
### 3.2ANÁLISIS TÉRMICO

En la Figura 6 aparecen las curvas obtenidas en el DSC para cinco muestras con diferente porcentaje de deformación, en todas ellas se observan dos picos asociados a procesos de restauración en el material. Uno de los picos se encuentra alrededor de los 500°C y el otro tiene su máximo cerca de los 600°C. Comparando ambos procesos de restauración en todas las curvas, se ve como el primero no varía notablemente para las diferentes muestras mientras que el segundo aumenta su área asociada a medida que aumenta el grado de deformación, esto sugiere que el segundo evento está relacionado con la recrystalización del material.



**Figura 6.** Curvas DSC de muestras de Zr 2,5%Nb con diferentes porcentajes de deformación.

El criterio usado para resolver el pico de integración se muestra en la Figura 7. En azul se ve la curva con un evento exotérmico (dH/dt positivo) que tiene asociado un determinado valor de energía, las líneas rojas son prolongaciones de los tramos con pendiente constante (en la curva calorimétrica) y la intersección entre ellas, encerrada en los óvalos verdes, corresponde a los puntos de inicio y final del pico entre los cuales se resuelve la integral.

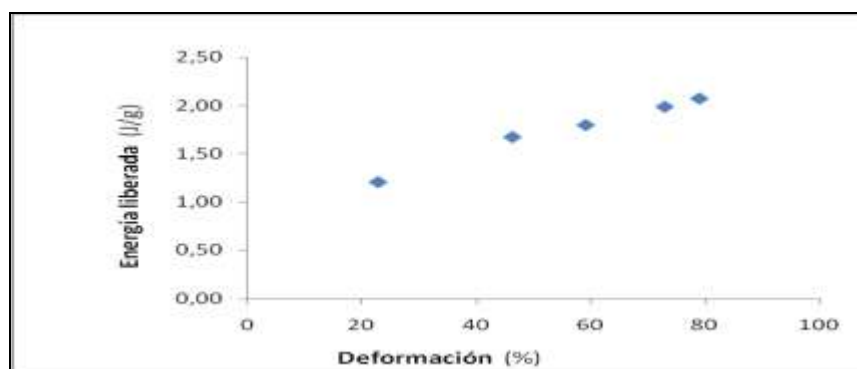


**Figura 7.** Puntos de inicio y final del pico para las curvas calorimétricas.

Las energías asociadas con el segundo pico de la curva para todos los porcentajes de deformación se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 8. En éstos se ve que la Energía liberada en el proceso de recristalización tiene una relación lineal con el porcentaje de deformación en frío que recibió la probeta.

**Tabla 2.** Valores de energía liberada según el porcentaje de deformación

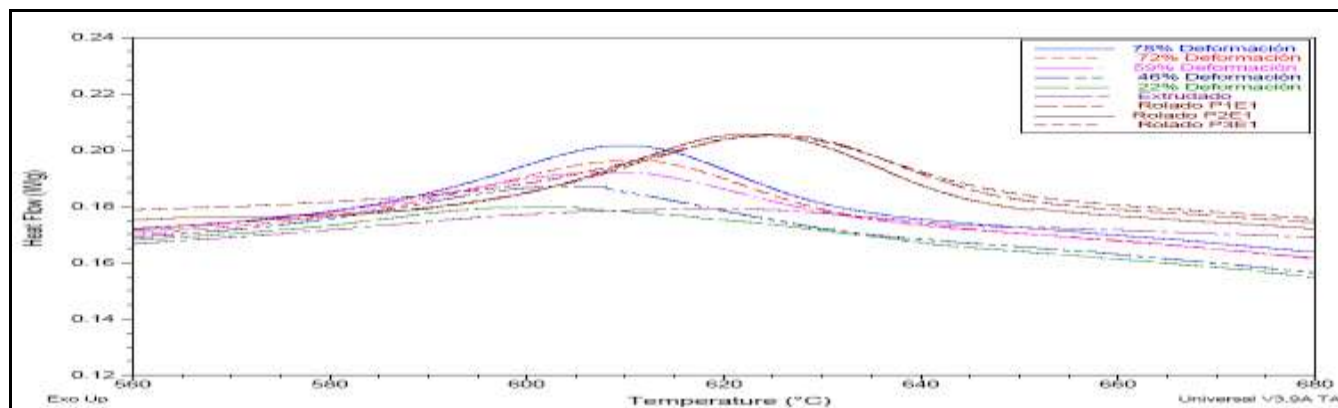
Porcentaje de deformación [%]	Energía por unidad de masa [J/g]	Desviación estándar Energía [J/g]
22	1,208	0.1
46	1,674	0.1
59	1,798	0.1
72	1,987	0.1
78	2,072	0.1



**Figura 8.** Valores promedio de energía liberada Vs porcentaje de deformación

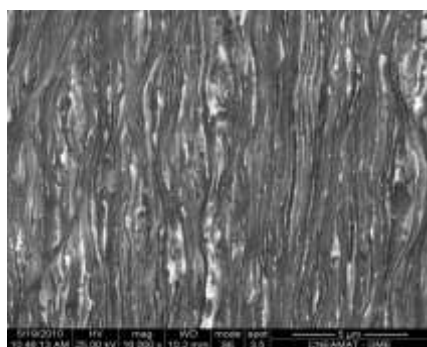
En la Figura 9 se muestran nuevamente las curvas para muestras laminadas con diferentes porcentajes de deformación y las curvas para probetas obtenidas del tubo rolando. La energía asociada al segundo pico de la curva calorimétrica para las muestras roladas, para todos los casos estudiados está comprendida entre los valores obtenidos para las muestras laminadas con 22% y 46% de deformación (1.208-1.674 J/g), sin embargo, las

temperaturas a las que ocurren los eventos calorimétricos se desplazan levemente hacia mayores temperaturas. Los valores de energía encontrados concuerdan con lo esperado (27% de deformación inicial por proceso de fabricación y hasta 22% adicional por rolado) pero no fue posible determinar con exactitud el grado de deformación total con las condiciones de ensayo usadas ya que la desviación estándar puede ser del mismo orden que la diferencia en energía asociada (0.1J/g) para las diferentes muestras.

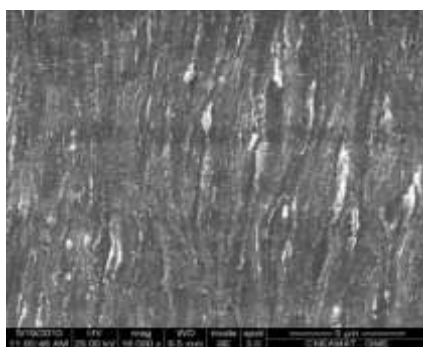


**Figura 9.** Curvas DSC de muestras de Zr 2,5%Nb con diferentes porcentajes de deformación y muestras roladas con deformación inhomogénea.

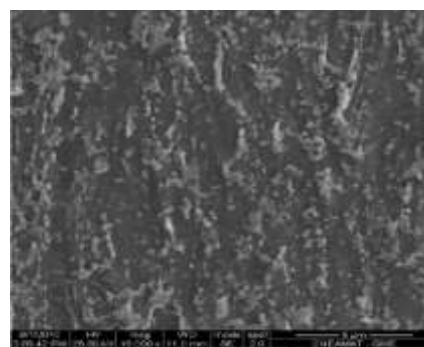
Las Figuras 10, 11, 12, 13 y 14 son micrografías SEM de la muestra con aproximadamente 78% de deformación en estado de entrega y con cuatro diferentes ensayos calorimétricos.



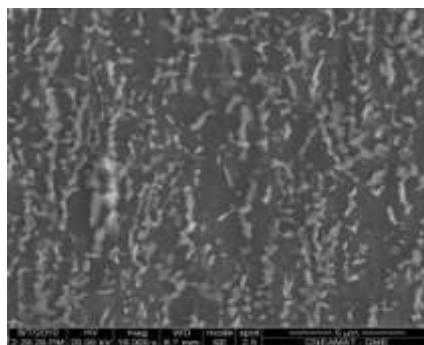
**Figura 10.**  
78% deformación  
Sin tratamiento térmico



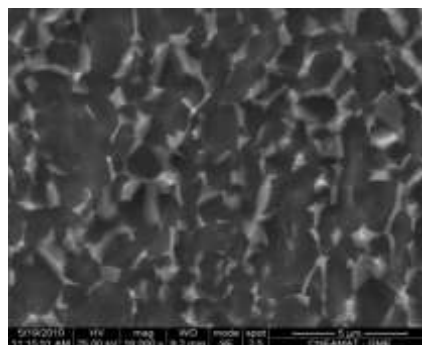
**Figura 11.**  
78% de deformación  
DSC 550°C-30 min



**Figura 12.**  
78% de deformación  
DSC 600°C-30 min



**Figura 13.**  
78% de deformación  
DSC 640°C-30 min



**Figura 14.**  
78% de deformación  
DSC 720°C-30 min

Se comparan las caras transversales para la muestra deformada con diferentes ensayos calorimétricos o diferentes tratamientos térmicos. En la probeta en estado de entrega se ven las bandas de fase alfa (oscura) y fase beta (clara) orientadas paralelamente a la dirección de laminación, además se observan líneas de deformación del material que no son paralelas a la dirección de laminación. En la segunda probeta se ve que las líneas de fase beta han perdido longitud y en algunos casos se han formado glóbulos, sin embargo, aún se notan las líneas de deformación que no son paralelas a la dirección de laminación. En la probeta que se llevó hasta 600°C se inició la recuperación por deformación, esto se nota en que las líneas de flujo se ven muy difusas, además, la fase beta empieza a presentar pequeñas formas globulares. En la Figura 13 se ve una microestructura recuperada, con granos de dos fases libres de deformación dispuestos de forma equiaxiada. En la última figura se nota más claramente la recuperación y además se ven granos mucho más grandes que a 640°C y distribuidos más uniformemente.

Con las micrografías SEM se verifican los resultados de las curvas calorimétricas. Se puede inferir que el primer pico de energía corresponde a una transformación independiente del grado de deformación, posiblemente asociado con cambios en la fase beta dado que se ve la probeta deformada pero con cambios en la disposición de las fases. El segundo pico de la curva, se relaciona con el proceso de restauración que depende fuertemente de la cantidad energía almacenada en la deformación en frío ya que ésta es liberada en la recuperación y recristalización del material.

#### 4. CONCLUSIONES

La microestructura y precipitación de hidruros en la zona rolada es similar a la del resto del tubo pero las líneas de flujo relacionadas con la deformación en el rolado, pueden facilitar la fisuración diferida por hidrógeno, si van desde el volumen hasta la superficie.

Con la combinación de las técnicas DSC y SEM se pudo determinar que las muestras de Zr2,5%Nb, presentan una transformación independiente del grado de deformación aproximadamente a los 500°C y la recuperación por deformación alrededor de los 600°C; las muestras roladas presentan los mismos eventos calorimétricos pero la recuperación por deformación se da a temperaturas más elevadas.

La energía liberada en el proceso de recristalización es linealmente proporcional al porcentaje de deformación en frío para muestras laminadas de Zr 2,5%Nb.

La energía asociada al segundo pico de la curva calorimétrica para las muestras roladas, para todos los casos estudiados está comprendida entre los valores obtenidos para las muestras laminadas con 22% y 46% de deformación (1.208-1.674 J/g).

Para las condiciones de ensayo usadas no fue posible determinar cuantitativamente el porcentaje de deformación inhomogénea en las muestras roladas, dado entre otros factores, por la desviación (0.1J/g) que puede llegar a ser del mismo orden que las diferencias en energía para las muestras con deformación inhomogénea.

#### REFERENCIAS

1. C. Lemaignan, A.T. Motta, "Zirconium Alloys in Nuclear Applications"; A.T. Nuclear Materials, Part 2 edited by B.R. T Frost.
2. International Atomic Energy Agency, "Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU pressure tubes"; IAEA Vienna 1998
3. M. Griffiths, J.E. Winegar; "The transformation behaviour of the beta phase in Zr 2,5 wt% Nb pressure tubes".
4. W.M. Wendlandt. "Thermal Analysis", Third Edition. Ed. Wesley.
5. 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).