

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE TUBOS EXTRUDADOS DE Zr-2.5%Nb MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

A.V. Flores⁽¹⁾, L. Mottillo⁽¹⁾, R. Samper⁽¹⁾, P. Vizcaíno^{(1)*},
F. Lovey⁽²⁾, A. Tolley⁽²⁾, A. Condó⁽²⁾, A. D. Banchik⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro Atómico Ezeiza, CNEA, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Centro Atómico Bariloche - Instituto Balseiro, CNEA, Universidad Nacional de Cuyo, S. C. de Bariloche, Argentina

E-mail : avflores@cae.cnea.gov.ar

RESUMEN

Los tubos de presión de las centrales nucleares CANDU son obtenidos mediante deformación plástica por forja y extrusión a alta temperatura de un lingote de Zr-2,5% Nb, un proceso posterior de deformación en frío y finalmente un tratamiento térmico de relevado de tensiones. A lo largo de la fabricación de los tubos de presión es muy importante el monitoreo de los parámetros microestructurales que se modifican en cada etapa del proceso. El proyecto de fabricación nacional de tubos de presión de Zr 2.5%Nb está siendo desarrollado por la planta piloto FAE (PPFAE) de CNEA utilizando como materia prima distintos tubos extrudados de origen estadounidense, provistos por la empresa Wah Chang¹.

Este trabajo está orientado a respaldar el mencionado proyecto presentando los resultados de la evaluación de tubos extrudados experimentales empleando técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) para estudiar la morfología y dimensión de la microestructura y la densidad de dislocaciones.

Las micrografías MEB muestran una microestructura bifásica, correspondiente a la fase α -Zr (HCP- ZrNb) de equilibrio y a la fase β (BCC) metaestable y las micrografías MET permiten apreciar una red de dislocaciones de componentes $\langle a \rangle$ ($b_a=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$) y $\langle c \rangle$ ($b_c=1/3\langle 0001 \rangle$). El ancho de las fases α fue estimado sobre micrografías MEB de la sección axial del tubo. Se obtuvieron valores entre 0.2 y 0.5 μm . El ancho de la fase β -Zr fue medido sobre micrografías MET. El valor hallado fue cercano a 0.1 μm . La densidad de dislocaciones fue determinada empleando el método Bailey y Hirsch en láminas delgadas cuya normal coincide con la dirección axial. El espesor local de la lámina delgada fue estimado por el método de difracción de haz convergente (CBD). Para discriminar las dislocaciones de tipo $\langle a \rangle$ y $\langle c \rangle$ las muestras fueron observadas en condición de dos haces empleando el criterio de invisibilidad.

Los valores y aspectos morfológicos resultantes parecerían indicar que el material de partida para la fabricación de los tubos de presión permitirá obtener dichos tubos acorde a los requisitos del diseñador de los reactores de potencia CANDU.

Palabras clave: Zr-2.5%Nb, tubo de presión, microestructura, densidad de dislocaciones.

1. INTRODUCCIÓN

Los tubos de presión de las centrales nucleares tipo CANDU se obtienen a partir de un proceso que implica deformar plásticamente por forja y extrusión un lingote de Zr-2.5wt%Nb a alta temperatura, seguido de un ciclo posterior de deformación en frío y finalmente un tratamiento térmico de relevado de tensiones. Este proceso genera una microestructura bifásica metaestable a baja temperatura, con morfología laminar de las fases α Zr (hcp) de equilibrio y fase β Zr (bcc, metaestable).

Las especificaciones de estos componentes requieren que esta microestructura cumpla con ciertos requisitos morfológicos [1,2]. Existen valores medios del espesor de estas bandas y tolerancias que deben cumplirse en

* También Carrera del Investigador del CONICET

¹ Wah Chang & Co., Oregon, USA.

ensayos especificados. Por otra parte, como el tubo resultante del proceso de deformación recibe un tratamiento térmico de relevamiento de tensiones, los defectos cristalinos introducidos por la deformación plástica no son eliminados. Una de las formas de cuantificarlos es midiendo la densidad de dislocaciones, otro de los requerimientos especificados para la fabricación de estos componentes.

El proyecto de fabricación nacional de tubos de presión está siendo desarrollado por la planta piloto FAE (PPFAE) de CNEA. Se recibieron como materia prima distintos tubos extrudados de origen estadounidense, provistos por la empresa Wah Chang².

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación de estos tubos respecto de las especificaciones de diseño canadiense para la fabricación nacional. Se requiere de una observación de la microestructura para realizar mediciones del ancho de las fases α y β Zr presentes, utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB). Además se muestran aquí resultados de densidad de dislocaciones utilizando microscopía electrónica de transmisión, (MET) [3-5]. La solidez de los resultados garantiza la metodología utilizada en la medición de los parámetros microestructurales de interés práctico con las diferentes técnicas y además amplían el conocimiento en la tecnología de fabricación a partir del desarrollo que lleva adelante el PPFAE que se ha publicado previamente [7].

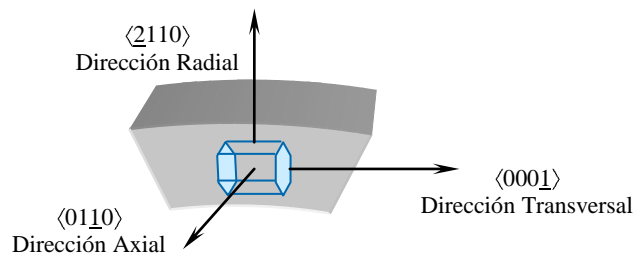


Figura 1: Esquema de la orientación cristalográfica de granos α en la sección AN.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales empleados en este trabajo fueron distintos tubos extrudados identificados de la siguiente manera:

- a. M1
- b. M2
- c. M3
- d. M5
- e. M6

Para la observación con microscopio óptico y MEB las muestras fueron incluidas en resina, pulidas con papel esmeril de Carburo de Silicio hasta granulometría 2400 y finalmente atacadas con una solución para revelar la microestructura bifásica (agua 50%, ácido nítrico 45% y ácido fluorhídrico 5%). Previo a la observación con MEB se les realizó un depósito de oro para evitar carga electrostática de la resina mejorando así la obtención de micrografías.

Las láminas delgadas para la observación con TEM se prepararon cortando láminas de caras paralelas. A estas se les redujo el espesor con papel esmeril hasta un valor cercano a 0.15mm, luego se cortaron discos de 3mm de diámetro a los que finalmente se les realizó un pulido electrolítico con una solución de 10% de ácido perclórico y 90% de etanol a -30°C empleando un equipo de doble jet operado a 35V.

La determinación del ancho de la fase α -Zr se realizó sólo en probetas perpendiculares a una dirección principal de cada uno de los tubos: probetas normales a la dirección axial (AN). La evaluación de la morfología de la microestructura se llevo a cabo en probetas normales a la dirección tangencial (TN), a la dirección radial (RN) y a la dirección axial (AN). Las observaciones se realizaron con un MEB FEI Quanta 200 3D.

La densidad de dislocaciones se determinó en muestras de los extremos de los tubos, para ello se identificaron las muestras con la letra C correspondiendo la parte trasera del tubo. Acorde a las especificaciones se debía distinguir entre las del tipo $\langle a \rangle$ ($b_a = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$) y las del tipo $\langle c \rangle$ ($b_c = \frac{1}{3}\langle 000\bar{1} \rangle$), por esto se analizaron aquellas láminas delgadas cuya normal coincide con la dirección axial. En estas muestras un gran porcentaje de granos

² Wah Chang & Co., Oregon, USA.

alfa están orientados de modo que sus planos basales (0001) son paralelos a la dirección axial del tubo debido a la textura que presentan los mismos [6], Figura 1. Estos defectos microestructurales fueron analizadas con un MET Philips CM 200 empleando un portamuestras de doble tilt y operado a 200kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura

La microestructura de los tubos extrudados consiste en granos alargados de la fase α -Zr rodeados por la fase β . La morfología varía según la sección del componente que se observe. En la Figura 2 se presenta una micrografía MEB de cada sección normal de interés donde se distingue en gris oscuro y bajo relieve la fase α -Zr y en gris claro y sobre relieve la fase β -Zr.

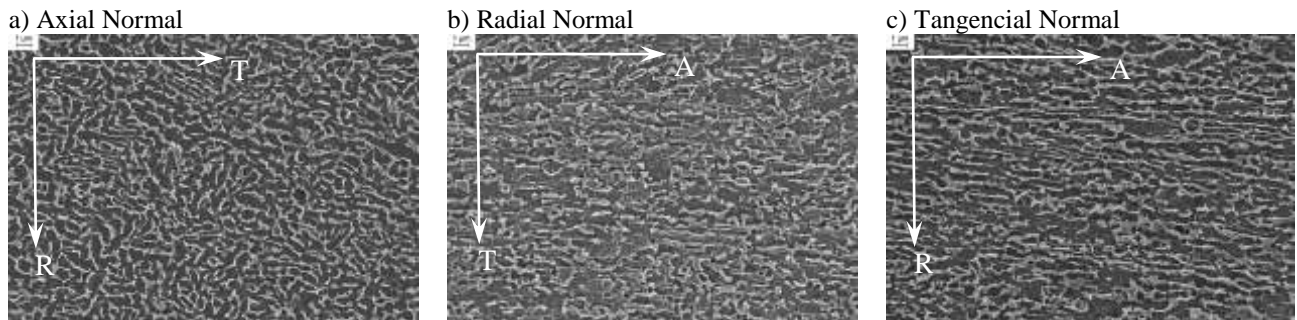


Figura 2 MEB. Microestructura bifásica, la fase α (*de equilibrio*) de color oscuro y la fase β (*metaestable*) de color claro del sistema Zr-Nb. Secciones principales del tubo M3

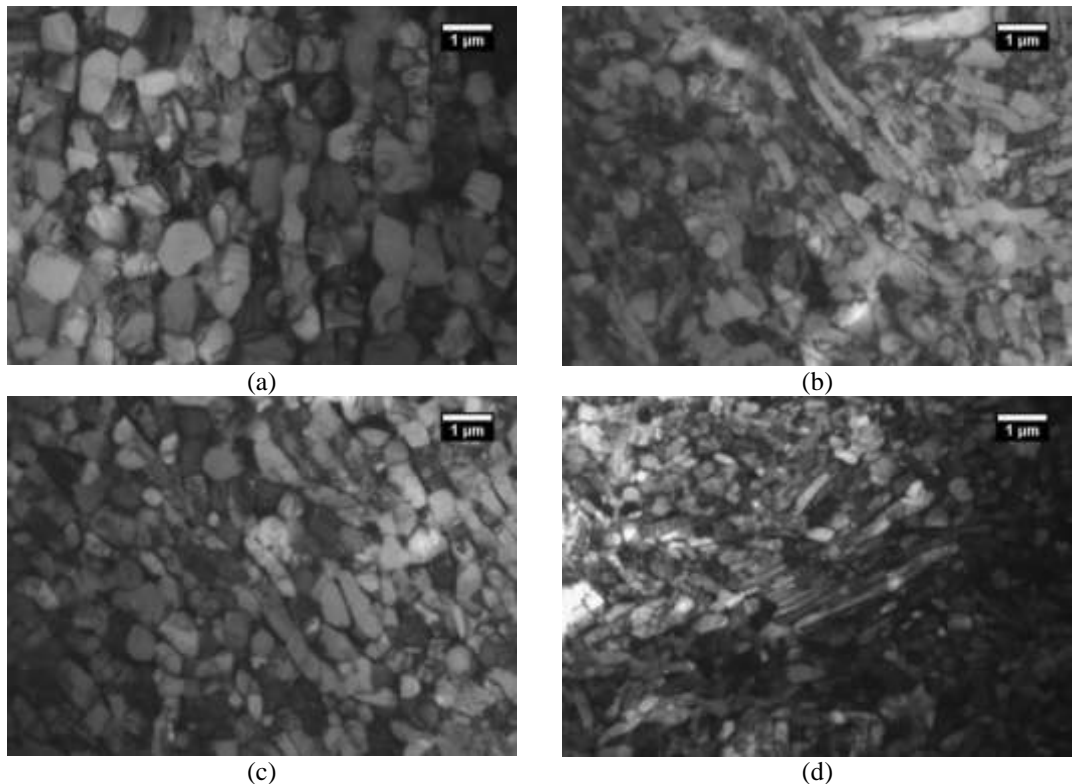


Figura 3 MET. La mayoría de los granos tiene el eje de zona $z=[1\ 1\ 00]$.
a) M2, b) M2C, c) M3 y d) M3C

La microestructura se observa más claramente con MET y las mediciones son más precisas. Sin embargo, desde un punto de vista estadístico la superficie de observación en una lámina delgada es más pequeña y por lo tanto

menos representativa del volumen del material. En la Figura 3 se presentan micrografías MET donde se distingue en gris oscuro los filamentos de la fase β -Zr y en gris claro los granos de la fase α -Zr. Se observaron diferencias en la morfología de los granos entre los distintos extremos de los tubos, granos equiaxiados en el frente del tubo (Figura 3 a y c) y granos deformados en el extremo posterior (Figura 3 b y d).

3.2 Determinaciones del ancho de fase α Zr

La especificación de fabricación de tubos de presión establece que el ancho promedio de las bandas de fase α se deben medir en la sección normal axial del tubo, en la superficie del frente y del fondo del tubo [1,2]. Los valores medios se deben obtener sobre un total de 2500 mediciones. La Tabla 1 muestra los valores medios requeridos por especificación y sus tolerancias

Tabla 1. Ancho promedio aceptable para la fase α Zr y tolerancia

	e (μm)	Δe (μm)
Frente del tubo	0,4	0,2
Fondo del tubo	0,3	0,2

Las mediciones se realizaron utilizando el programa Sigma Scan-Pro sobre micrografías MEB de los tubos extrudados. La micrografía de la Figura 4 muestra la microestructura de la sección AN medida, donde se aprecia una importante variación del ancho de la fase α Zr previo a la laminación. En la Tabla 2 se detallan los valores de ancho de fase α obtenidos en cada extremo de los tubos, los valores medios se calcularon a partir de un mínimo de 600 mediciones realizadas en tres micrografías con 10.000X sobre la misma muestra.

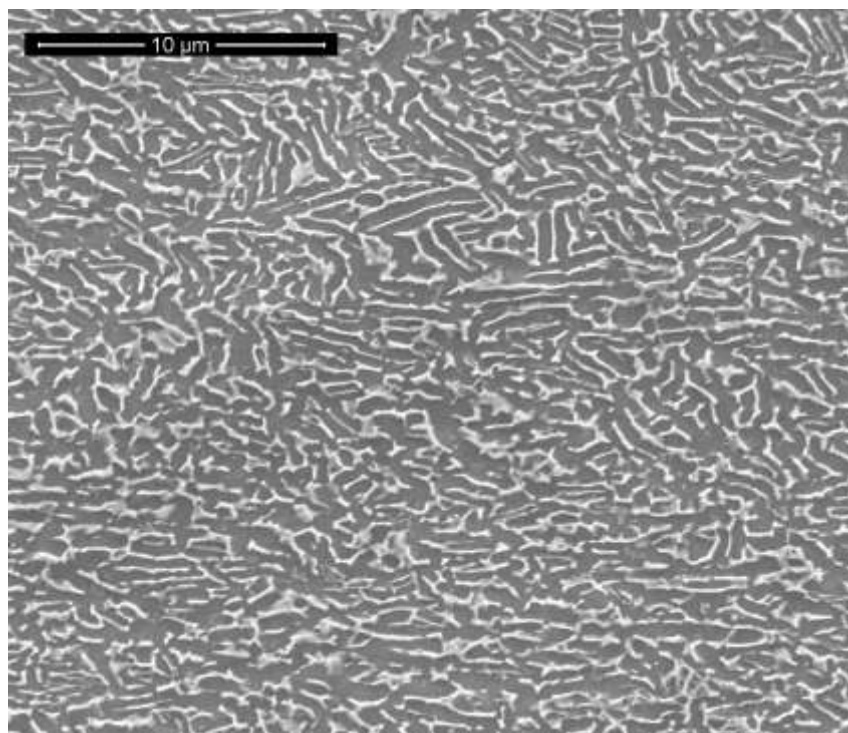


Figura 4: MEB Extremo delantero del tubo M6. Microestructura bifásica, la fase α (*de equilibrio*) de color oscuro y la fase β (*metaestable*) de color claro del sistema Zr-Nb

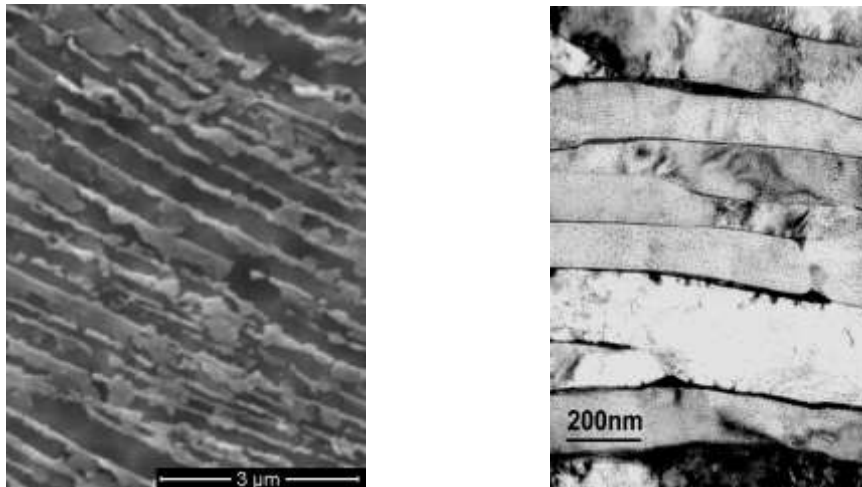
Los valores promedio del ancho de la fase α se encuentran dentro de los valores especificados tanto para el frente como para el fondo del tubo, aunque es necesario mencionar que estos valores se aplican luego de que el material sea deformado plásticamente en frío. En todos los casos el ancho de la fase α es mayor en el frente del tubo. Se supone que estos valores disminuirán luego de la deformación en frío y se encontrará cerca de los valores inferiores requeridos.

Tabla 2: Mediciones del ancho de la fase α de los distintos extremos de los tubos

Tubo	Ancho de la fase α [μm]								
	M1	M2	M3	M6	M1C	M2C	M3C	M5C	M6C
Valor medio	0,311	0,452	0,432	0,382	0,301	0,303	0,296	0,332	0,301
Desvio STD	0,086	0,116	0,114	0,100	0,086	0,091	0,073	0,080	0,072

3.3 Determinación del ancho de fase β

La medición del ancho de fase β es más dificultosa por su menor espesor. Por otra parte el método químico de revelado de esta microestructura para la observación con MEB agrega otra dificultad: el ataque produce el revelado de la fase α en bajorrelieve, mientras que la fase β se observa en sobrerrelieve. Al ser la fase β muy delgada, el procedimiento de revelado habitual, que implica mojar la superficie de la probeta con un hisopo humedecido en la solución de revelado, distorsiona la estructura tanto más cuanto mayor es el tiempo que dura el ataque. Este hecho dificulta una medición precisa de su espesor, como se evidencia en la figura 5-a. Debido a esto se decidió realizar las mediciones sobre micrografías MET, ya que las imágenes por transmisión no presentan este problema. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para los extremos de los tubos extrudados. El valor especificado de ancho de fase β es el mismo para ambos extremos del tubo, de un valor promedio de aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$.

**Figura 5:** a) Micrografía MEB, b) Micrografía TEM.**Tabla 3.** Ancho de fase β en los distintos extremos de los tubos.

	e (μm)	Nº mediciones	Promedios por extremos
M1	0,133	58	0,161 μm
M2	0,200	62	
M3	0,185	140	
M6	0,116	92	
M2C	0,110	70	0,113 μm
M3C	0,127	121	
M6C	0,097	96	

3.4 Densidad de dislocaciones.

La especificación de fabricación establece el valor de la densidad de dislocaciones que deben contener los tubos. El mismo debe ser $\leq 5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ en el caso de las del tipo $\langle a \rangle$ y $\leq 2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ en el de las tipo $\langle c \rangle$. La discriminación entre dislocaciones $\langle a \rangle$ y $\langle c \rangle$ se realizó empleando el criterio de invisibilidad ($g_{hkl} \cdot b = 0$).

En la Figura 6 se muestran micrografías MET de campo claro en donde se puede apreciar ambos tipos de dislocaciones presentes en un mismo grano en el tubo M3. En el interior del grano alfa se observan lazos de dislocaciones, en particular en la imagen de la izquierda se aprecian las dislocaciones de tipo $\langle c \rangle$ y a la derecha las de tipo $\langle a \rangle$.

En la Figura 7 se muestran micrografías MET de campo claro y campo oscuro del tubo M6C, a la izquierda se aprecian los planos (0002) difractando fuertemente, lo cual impide ver las dislocaciones $\langle a \rangle$, y los planos (11 $\bar{2}$ 0) difractando en el de la derecha, por lo tanto las dislocaciones $\langle c \rangle$ no aparecen en las imágenes.

Se vuelve a observar diferencias en la morfología de los granos entre los distintos extremos de los tubos, granos equiaxiados en el frente del tubo (Figura 6) y granos deformados en el extremo posterior (Figura 7) como se describió anteriormente la microestructura presente.

La densidad de dislocaciones (ρ) fue determinada mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{L \times f}{A \times t}$$

donde L es la suma de las longitudes proyectadas de todas las dislocaciones, f el factor de corrección de Bailey & Hirsch para orientaciones al azar, A el área de interés y t el espesor de la lámina en esa zona, [4].

La longitud total proyectada de las dislocaciones y el área de la zona de interés se determinó sobre las micrografías obtenidas empleando un programa de medición. Mientras que el espesor fue estimado aplicando el método de difracción de electrones de haz convergente (CBED) [5]. Se tuvo en cuenta que al emplear g_1 la distancia de extinción es $\xi_{2110} = 627 \text{ \AA}$ y al usar g_2 es $\xi_{0002} = 406 \text{ \AA}$.

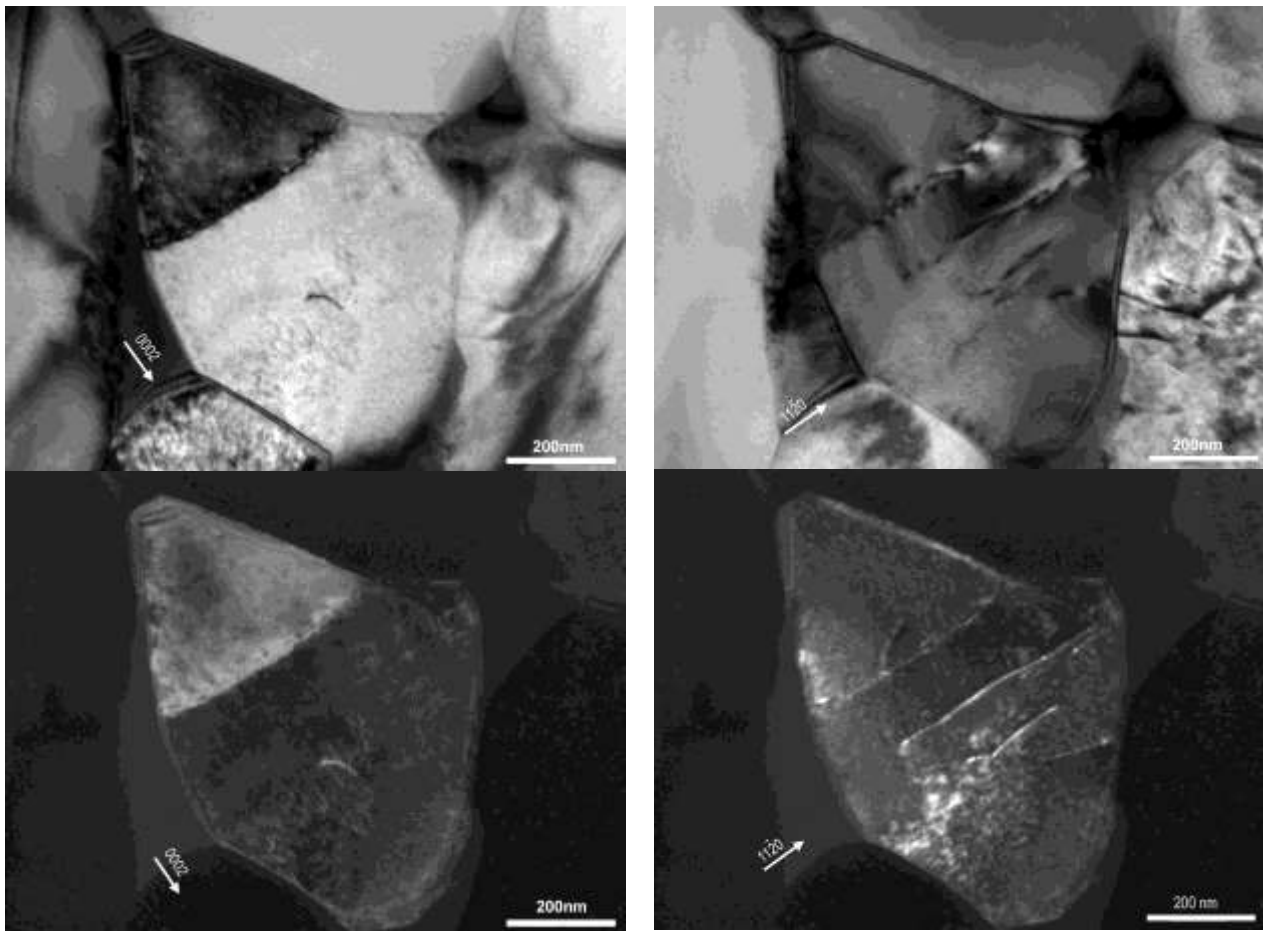


Figura 6: MET lámina delgada de la sección axial normal del tubo M3.

Dislocaciones de tipo $\langle c \rangle$ (izq.) y de tipo $\langle a \rangle$ (der.) Observaciones en campo claro (arriba) y campo oscuro (abajo).

En el material evaluado se observó una gran cantidad de granos sin dislocaciones, esto no ocurre en los tubos laminados para los cuales corresponde la especificación. Se decidió analizar aquellos granos en los que observó la presencia de dislocaciones, por lo tanto los resultados de la densidad de dislocaciones obtenidos son valores máximos que uno podría encontrar en el material sin laminar. Dichos resultados se muestran en la Tabla 4, donde se incluyen los valores especificados para un tubo terminado.

Tabla 4. Densidades de dislocaciones de tipo a y c en los distintos tubos.

	M1C	M2	M2C	M3	M3C	M6	valor especificado
ρ_a (m^{-2})/ 10^{14}	1,96	0,80	1,82	1,30	1,45	0,90	≤ 5
ρ_c (m^{-2})/ 10^{14}	0,57	0,46	0,18	0,35	0,34	0,74	≤ 2

Los resultados que aquí se presentan son una muy buena aproximación a los valores reales. Es necesario hacer estadística sobre el material de un mismo tubo, tomando varias láminas de diferentes sectores del mismo, para establecer la homogeneidad de la deformación recibida por el material y verificar el cumplimiento de las especificaciones de fabricación. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que los tubos extrudados a procesar por la Planta Piloto de Fabricación de Aleaciones Especiales cumplen ampliamente con lo especificado para los tubos terminados.

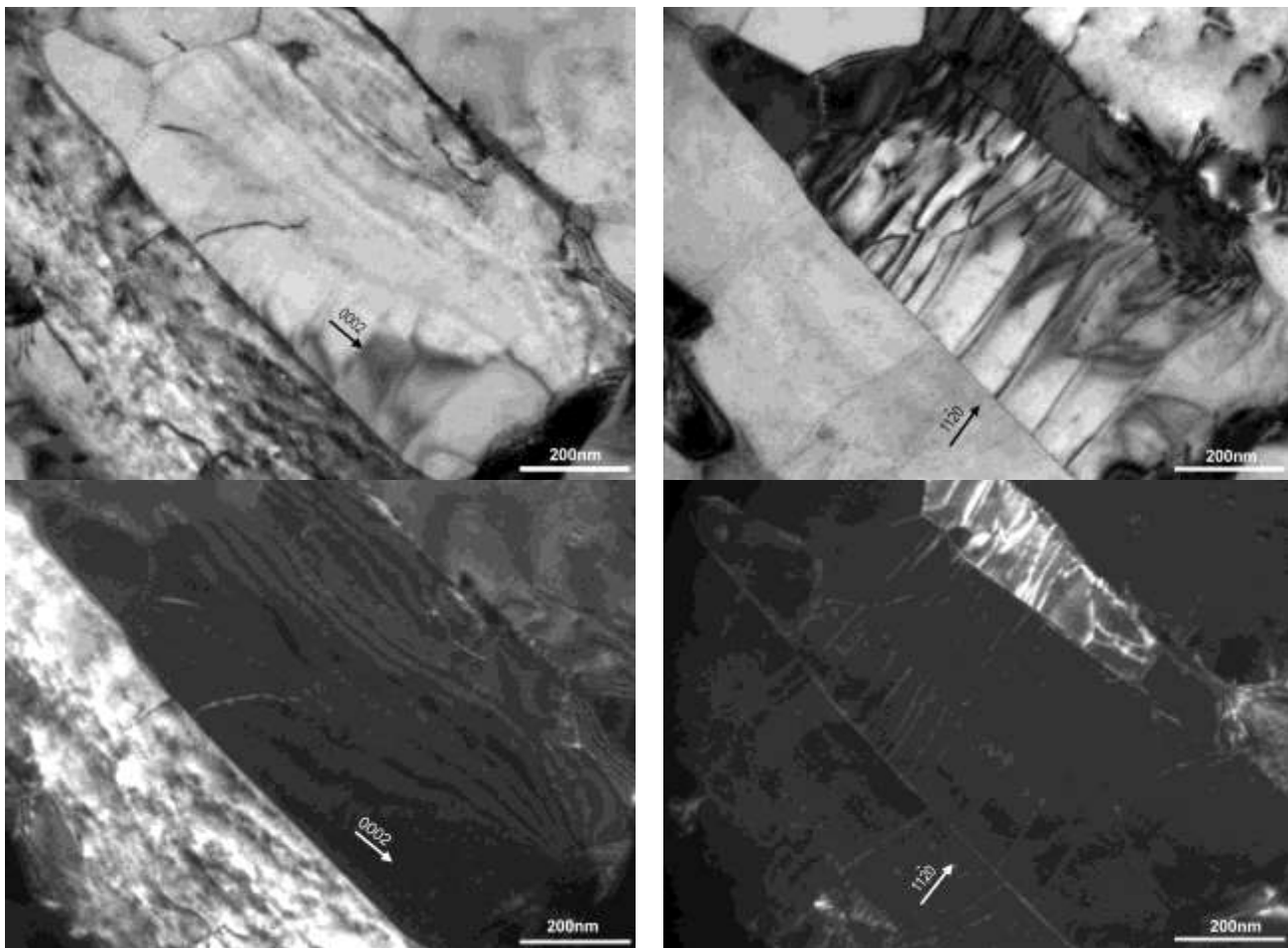


Figura 7: MET lámina delgada de la sección axial normal del tubo M6C.

Dislocaciones de tipo <c> (izq.) y de tipo <a> (der.) Observaciones en campo claro (arriba) y campo oscuro (abajo).

4. CONCLUSIONES

Como síntesis de las observaciones microscópicas y las mediciones realizadas podemos decir que:

1. Las metodologías a emplear para realizar mediciones del ancho de las fases α y β y densidad de dislocaciones han sido consolidadas a lo largo del trabajo.
2. Los valores promedio del ancho de la fase α no se encuentran fuera del rango de valores especificados para los extremos del tubo. Se supone que este valor se reducirá luego de la deformación en frío y se encontrará cerca de los valores inferiores requeridos. Por lo que sería recomendable partir de un extrudado con valores superiores.
3. Las mediciones de densidad de dislocaciones realizadas indican que los tubos se encuentran muy por debajo de los valores máximos permitidos para el tubo terminado.
4. Los valores y aspectos morfológicos resultantes indican que el material de partida para la fabricación de los tubos de presión permitirá obtener dichos tubos acorde a los requisitos del diseñador de los reactores de potencia CANDU en los aspectos evaluados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen a Alejandro Duarte por su aporte en la preparación de las muestras de los distintos tubos. Este trabajo se pudo llevar a cabo con los aportes de la CNEA a través del BAPIN "Desarrollo de la Tecnología de Fabricación de Tubos de Presión y otros Componentes Estructurales de Aleaciones de Base Circonio" y de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica mediante el PICT Nro. 1265.

REFERENCIAS

1. AECL EACL Qualification Requirements. "Pressure Tube Manufacturer Qualification". CANDU COMMON 00-31110-TD-001. Revision 0.
2. AECL EACL, "Extruded, cold worked and autoclaved Zr-2.5Nb Pressure Tubes", Technical Specifications. Retube RT-31110-TS-001. Revision 2.
3. M. Griffiths and J. E. Winegar. "The transformation behavior of the beta phase in Zr-2.5%wt Nb pressure tubes" Reactor Materials Research Branch. Chalk River, Ontario. AECL-10835, COG-93-179.
4. R. K. Ham. "The determination of Dislocation Densities in Thin Films" Correspondence, C.S.I.R.O. Division of Tribophysics, University of Melbourne.
5. D. B. Williams and C. B. Carter. "Thickness Determination". Transmission Electron Microscopy: text book for materials science, 1996, vol. II: Diffraction.
6. A. D. Banchik, D. R. Bianchi, P. Vizcaíno, A. V. Flores, C. W. Zsieber, L. J. Gaveta, A. G. Gómez. "Tecnología de fabricación de componentes estructurales del núcleo base circonio para reactores nucleares de potencia". Informe Técnico DD-ATN40MF-001.
7. A.V. Flores, R. Samper, P. Vizcaíno, F. Lovey, P. Bozzano y A.D. Banchik, "Estudios microestructurales en la aleación Zr-2,5%Nb de tubo de presión de fabricación nacional" Anales SAM-CONAMET 2009: Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares p.1353-1358