



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

RECUPERACION DE VIRUTA OXIDADA Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES

Alejandra Viviana Flores

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

"Prof. JORGE SABATO"

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

**Recuperación de virutas de Zry-4 oxidadas y
evaluación de sus propiedades (*)**

por Ing. Alejandra V. Flores

Director

Dr. A. D. Banchik

(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1996

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que facilitaron la realización de éste trabajo.

A mis hijos, TATIANA, LUCIANO Y CAROLINA, por permitirme disponer de parte de su tiempo. A mi esposo, Marcelo, por el apoyo brindado en todo momento.

Al personal del laboratorio IMFAE, donde se llevó a cabo este trabajo, a WALTER SZIEBER, DANIEL BIANCHI, ROSA SAMPER y RUBÉN RÍOS. No sólo por la colaboración en los ensayos y procedimientos realizados sino también por su calidad humana.

A A. GAUNA por su colaboración en el desarrollo de los procedimientos de limpieza manual y de recuperación del óxido. Por la transmisión de conocimientos de la técnica de control de limpieza y su realización en las virutas acondicionadas manualmente.

A D. HERMIDA y a C. Di GRILLO por los análisis de difracción de rayos X realizados.

A L. ROBERTI, E. VICENTE y RAFAELI, por el compactado de briquetas de los lingotes A y B, soldadura de los electrodos A, B, C y D y fusión de dichos electrodos.

A A. LUCENTE DE MONZÓN, por la preparación metalográfica de algunos materiales observados, especialmente por la macroestructura del lingote B.

A M. MIYAGUSUKU, por la operación del microscopio electrónico de barrido y del equipo de análisis de rayos X dispersivo en energía.

A J. CARPINETA, por el templado en agua de los materiales 1, 2, 3 y 4 y por la laminación en caliente del material 1 (placa 1-II).

A A. PEPE, por el mecanizado de las probetas de tracción y corrosión.

A S. BALART, por las críticas y propuestas realizadas respecto de la disolución del óxido de Circonio en Zircaloy líquido.

A las empresas FAESA y CONUAR por proveer los materiales de partida (viruta y barro marrón). Por brindar las facilidades de uso de equipo de ultrasonido (para la limpieza de virutas del lingote 7-93) y de la prensa hidráulica (para la fabricación de las briquetas para realizar los lingotes C, D y E). Por la laminación en caliente y en frío de los materiales: 1 (placa 1-I), 2, 3 y 4. Por los análisis cuantitativos de los lingotes de refusión (A, B y C) y por los ensayos de dureza Brinell, tracción y corrosión.

Finalmente, a mi director y a todas aquellas personas que no han sido citadas pero que de alguna manera contribuyeron en la realización del presente trabajo.

RESUMEN

La recuperación de los diferentes tipos de descartes generados en plantas industriales es de interés económico y tecnológico a fin de optimizar el rendimiento de la producción, especialmente en los casos de fabricación de materiales de alto valor agregado como son las aleaciones de uso nuclear.

En el presente trabajo se estudia la recuperación de virutas de Zry-4 con capa de óxido y película de lubricante a fin de obtener un material apto para su uso nuclear. Para ello se propone un nuevo método y se evalúa la factibilidad de realizarlo.

El método propuesto es una alternativa a las dos existentes en la literatura y tiene en cuenta solamente los contaminantes propios de las virutas. El mismo se basa en la remoción del lubricante, la disolución de la capa de óxido durante el tiempo de fusión de la viruta y la reducción de los contenidos de sus contaminantes por mezcla con esponja de Circonio.

La factibilidad de recuperación por medio de dicho método se estudió mediante tres lingotes fabricados en planta piloto: el A, el B y el C, obtenidos a partir de virutas oxidadas y acondicionadas. En el lingote B se agregó óxido de Circonio recuperado a partir del barro de mecanizado, el cual es una mezcla de cascarilla y lubricante.

Para el acondicionamiento de las virutas se empleó un procedimiento de desengrase y un control de limpieza que permitió determinar que el contenido de grasa residual en viruta es inferior a 140ppm luego del acondicionamiento.

La recuperación del óxido se realizó por un proceso que consta de una etapa de desengrase y una de tamizado que genera una distribución de tamaño de partícula entre 20 y 70 μ m. Se confirmó con difracción de Rayos X que el producto resultante es óxido de Circonio de estructura monoclinica y trazas de una componente tetragonal.

Los elementos contaminantes de las virutas y la magnitud de dicha contaminación se determinó por medio de un análisis de composición química de virutas limpias y de los lingotes (A, B y C). La comparación con la composición química del material de origen demostró que si las virutas son cuidadosamente recolectadas y adecuadamente desengrasadas el Carbono, el Nitrógeno y el Oxígeno son los únicos contaminantes y los contenidos de los mismos pueden superar los límites máximos permitidos. Se confirmó que el valor de 140ppm de grasa residual en las virutas acondicionadas es una cota superior del incremento del contenido de Carbono en los lingotes 100% de viruta oxidada.

Con dos procedimientos diferentes se verificó experimentalmente la disolución de las partículas de óxido de Circonio agregadas al lingote B. Por una parte se realizó una búsqueda de partículas no disueltas con microscopio óptico y con MEB deduciéndose que en este lingote hubo como mínimo un 85% de disolución de óxido durante la fusión, asumiendo como mínimo

tamaño de partícula detectable un valor de $10\mu\text{m}$. De hecho en ningún caso se observaron partículas de las características metalográficas que presenta el óxido de Circonio. Por otra parte se evaluó el comportamiento mecánico de dicho lingote con microdureza Vickers, dureza Brinell y ensayos de tracción. De la evaluación se deduce que la disolución fue mayor a un 80% valor deducido en base a la suposición que la pendiente de endurecimiento de la curva tensión de fluencia en función del contenido de Oxígeno en solución sólida del Zr y del Zry-2 es igual a la del Zry-4.

Se calcularon los límites inferior y superior del porcentaje de viruta que es factible mezclar con esponja de Circonio para obtener un lingote de composición en norma. En base a los casos más probables y a los contenidos medidos de Oxígeno en las virutas se estableció que el rango correspondiente se extiende desde 14% hasta 32%. A la vez se estableció una secuencia de cálculos para determinar la fracción de cada uno de los componentes a mezclar durante la fundición para obtener una aleación de Zircaloy-4 grado nuclear.

Es posible que se deban incluir en la secuencia de recuperación operaciones de fundición de lingotes 100% de viruta y de reducción en caliente de sus dimensiones. Por ello, se estudió el comportamiento durante laminación en caliente y en frío de una placa extraída del lingote B. Se observó que dicho material se deforma durante el proceso en caliente hasta un mínimo de 90%, mientras que durante la laminación en frío se observan fisura luego del 50% de deformación. Por otra parte, ensayos de tracción a temperatura ambiente indican que la deformación total de probetas de la chapa deformada en caliente es superior al valor mínimo requerido en la especificación C.N.E.A., es decir mantiene una ductilidad aceptable, y ensayos de corrosión indican que la resistencia a la corrosión acuosa de este material es comparable a la de un Zry-4 standard.

En definitiva, dado que el óxido de Circonio se disuelve en el Circonio líquido durante el tiempo de fusión y la contaminación por lubricación es reducida significativamente mediante agentes desengrasantes, las virutas con capa de óxido pueden ser recuperadas por una secuencia basada en las operaciones de acondicionamiento y posterior refusión junto con esponja de Circonio. La fracción de virutas a ser recuperadas en cada operación de fusión se determina con un procedimiento especial de cálculo de la carga del horno.

ABSTRACT

To optimize the production yield it is technical and economical necessary to recycle the different types of scraps. That is specially true for expensive raw materials like the alloys used in the nuclear industry.

In the present work the recycling of Zircaloy shavings, with Zirconium oxide layer stacked on and stained with a lubricant film, is studied to establish a recycling process able to yield an acceptable material for nuclear applications.

The proposed recycling process is a new alternative to the two already given in the literature. It is based in the removal of the lubricant film, the dissolution of the oxide layer in the Zirconium matrix during the ingot melting time and the mixing of shavings with fresh sponge to decrease the impurity levels of the contaminants.

The feasibility of applying that procedure for recycling shavings is evaluated with three ingots obtained in a pilot plant, the A, B and C, which were all obtained from conditioned Zircaloy-4 shavings with oxide layers. In the B ingot Zirconium oxide recycled from the machining mud was additionally included, the mud is a mix of oxide particles and lubricant.

The shavings were conditioned using a degreasing and washing process followed by a control test that showed that the residual grease in the conditioned shavings was lower than 140ppm.

The extraction of the Zirconium oxide particles from the mud was made by a degreasing and sieving process that yield an oxide particle distribution between 20 and 70 microns. By X-ray diffraction techniques it was determined that the particles were Zirconium oxide with monoclinic crystalline structure and traces of a tetragonal component.

Chemical analysis of specimens from the original materials and from clean shavings and ingots A, B and C have shown that if the shavings are carefully managed and properly degreased the only contaminants are Oxygen, Nitrogen and Carbon and their concentration values could be higher than the maximum allowed values. In addition it was confirmed that the value of 140ppm of grease in shavings is an upper limit to the Carbon content in the 100% shavings ingot.

The dissolution of the Zirconium oxide particles was checked in the B ingot with two different procedures. In one of them, particles not dissolved were searched with optical microscopy and SEM. Assuming that the minimum detectable particle had a size of 10 micrometer, it was deduced that at least 85% of the total amount of oxide particles was dissolved during the melting time. In fact no particles looking like Zirconium oxide were detected at all. In the second one, the mechanical response of the B ingot was measured with Vickers microhardness, Brinell hardness and tensile tests of hot rolled sheets coming from that ingot. From that evaluation it was deduced that the amount of oxide dissolution was about 80%. That value was calculated assuming that the strengthening

slope of the yield strength vs. Oxygen concentration in the solid solution curve of the Zr and Zircaloy-2 alloys are equal to the value corresponding to the Zircaloy-4 alloy.

The minimum and maximum limits of the percentage of shavings that is possible to mix with Zirconium sponge to obtain an acceptable ingot was calculated for the more probable situations and for Oxygen concentration values in the range of measured values in the shavings. It was found that the corresponding range extends from 14% to 32%. In addition, it was established a furnace charging calculation procedure to determine the amount of each one of the components that should be incorporated in the mix to obtain an acceptable Zircaloy-4 alloy.

It is possible that the operations of melting and hot reduction of the dimensions of ingots made of 100% of shavings could be included in the recycling sequence. For that reason, a slice of the center of ingot B of 10mm thick was hot and cold rolled to evaluate the degree of ductility of a material with high Oxygen concentration. The slice was hot rolled down to 90%, with no indication of surface damage, while surface cracks were observed at 50% cold rolling.

Finally the corrosion resistance of that material is similar to the corrosion resistance of standard Zircaloy-4.

In summary, as the Zirconium oxide particles dissolve in the Zirconium liquid during the melting time and the lubricant contamination is significantly reduced by degreasing agents, Zircaloy-4 shavings with oxide layer can be recycled by a sequence based in the conditioning of the shavings and their further remelting together with Zirconium sponge. The fraction of shavings to be recycled in each operation is determined with a special furnace charging calculation procedure.

ÍNDICE

Capítulo I: INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo II: PROPUESTA DE RECUPERACIÓN.....	18
Capítulo III: OBTENCIÓN DE LOS LINGOTES DE REFUSIÓN.....	24
Capítulo IV: EVALUACIÓN DE LOS LINGOTES DE REFUSIÓN.....	40
Capítulo V: EVALUACIÓN DEL MATERIAL DE ALTO CONTENIDO DE OXÍGENO....	91
Capítulo VI: CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DEL MÉTODO PROPUESTO...109	
Capítulo VII: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	123
Capítulo VIII: CONCLUSIONES.....	131
Capítulo IX: PROPUESTA DE SECUENCIA DE RECUPERACIÓN.....	133
Anexo I: PROCESO DE OBTENCIÓN DE ESPONJA DE CIRCONIO.....	136
Anexo II: RESULTADOS PREVIOS.....	140
Anexo III: FUNCIONAMIENTO DEL EXTRACTOR SOXHLET.....	148
Anexo IV: CONTROL DE LIMPIEZA.....	150
REFERENCIAS:.....	153

Fe de erratas, pag. 49:

Al pie de la tabla IV-8 debe agregarse la siguiente nota.

Los valores correspondientes al contenido de Oxígeno del lingote B fueron confirmados por un segundo ensayo. En el mismo se tomaron cuatro muestras de cada posición (1, 2 y 3). Dado que las doce mediciones arrojaron valores que están dentro de los errores experimentales y de acuerdo al estimado en base a la cantidad de óxido agregado y al contenido de óxido de las virutas se decidió tomar estos últimos como los reales y reemplazar los valores originales por el promedio de las cuatro mediciones de cada posición.

Los valores resultantes de una primera medición del contenido de Oxígeno en el lingote B no fueron consistentes con el valor estimado en base a la cantidad de óxido agregado y al contenido de óxido y Oxígeno de las virutas. Por lo tanto se realizó una segunda medición. Para ello se tomaron cuatro muestras de cada posición ensayada (1, 2 y 3). Las doce mediciones arrojaron valores coherentes con los esperados y sus variaciones están dentro de los errores experimentales, por lo tanto se decidió reemplazar los resultados de la primera medición por los promedios resultantes de las cuatro mediciones en cada posición.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I-1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO GENERAL.

El Circonio y sus aleaciones son empleados en reactores nucleares debido a que poseen adecuadas propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión acuosa y baja absorción neutrónica en las condiciones de operación de los reactores de potencia, [1].

El Circonio se encuentra en la naturaleza como arenas de Circonio, las que básicamente están formadas por óxido de Circonio (ZrO_2), óxido de Hafnio (HfO_2) y sílice (SiO_2). En la producción de Circonio metálico se emplea habitualmente el proceso Kroll (anexo I), el que parte de dichas arenas y obtiene esponja de Circonio libre de impurezas, excepto el Hafnio. Para el uso nuclear del Circonio, se le agrega a dicho proceso una etapa de separación de Hafnio, debido a que este elemento se caracteriza por una muy alta sección eficaz de captura neutrónica. Como el Circonio y el Hafnio son químicamente similares el proceso de separación es dificultoso e incrementa el valor agregado del material, [2], [3].

El Circonio es aleado para mejorar sus propiedades mecánico metalúrgicas, siendo las aleaciones comerciales de uso nuclear más importantes: Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zr-1%Nb y Zr-2,5%Nb. [4].

Estas aleaciones se emplean en la fabricación de distintos productos: lingotes y semiterminados de uso general como barras, chapas y tubos de pared gruesa, estos semiterminados forman parte de la secuencia de fabricación de vainas para Elementos Combustibles, espaciadores, grillas, etc., y también de otros internos de los reactores de potencia tales como canales, tubos de presión, etc.

Durante la fabricación industrial de esos productos, se generan distintos tipos de descartes y es de interés económico y tecnológico, por lo tanto, la recuperación de los mismos.

Los descartes predominantes pueden agruparse en: **limpios y libres de óxido superficial**, llamados sólidos, como trozos de tubos, flejes, etc. y **los generados por mecanizado**, llamados **virutas**, que pueden estar oxidadas y/o sucias con el lubricante de mecanizado [5]. Este segundo tipo de descarte es uno de los

tipos de descartes de las empresas productoras de semiterminados.

En la empresa local, que cuenta con una planta de fundición, los descartes sólidos son reciclados rutinariamente por refusión directa. En cambio, las virutas con óxido adherido, que son generadas durante mecanizados de lingotes y/o de barras forjadas a altas temperaturas (750°C - 900°C) no son actualmente recuperadas por no poseer un proceso adecuado.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la posibilidad de recuperación de virutas de Zry-4 con capa de óxido de Circonio generadas durante el mecanizado de barrotos que fueron forjados entre 760°C - 800°C .

Se describen aquí los estudios y experiencias realizadas, desde la recolección de virutas hasta la fusión y posterior análisis de los lingotes.

I-2. ZIRCALOY-4: COMPOSICIÓN, ESTRUCTURA CRISTALINA Y MICROESTRUCTURA METALOGRAFICA.

I-2.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.

El Zircaloy-4 contiene como aleantes principales al Estaño (Sn), Hierro (Fe), Cromo (Cr) y Oxígeno (O). Los rangos de concentraciones especificados por las normas ASTM, para cada uno de éstos se describe a continuación en la tabla I-1 [6],[7],[8].

TABLA I-1: Composición química del Zry-4 [6]*[7] *[8].

ALEANTES	CONCENTRACIÓN [% en peso]
Sn	1,20 - 1,70
Fe	0,18 - 0,24
Cr	0,07 - 0,13
Fe+Cr	0,28 - 0,37
O	0,09 - 0,16*
Zr	resto

Los contenidos máximos de impurezas permitidos para aplicaciones nucleares, se presentan en la siguiente tabla.

TABLA I-2: Máxima concentración de impurezas permitidas en Zry-4 calidad nuclear [6].

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN [ppm]=[mg/kg]
Al	75
B	0,5
Cd	0,5
C	270
Co	20
Cu	50
Hf	100
H	25
Mn	50
Ni	70
N	65
Si	120
Ti	50
W	100
U	3,5

Algunos elementos, como Boro, Cadmio y Hafnio, están limitados debido a la alta sección eficaz de captura neutrónica.[3]. Otros elementos, en cambio, son limitados en sus concentraciones ya que modifican propiedades de la aleación bajo irradiación: como resistencia a la corrosión (Aluminio, Cobre y Nitrógeno) y/o comportamiento mecánico, especialmente la ductilidad (Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno).[9], [10].

En esta aleación el Estaño y el Oxígeno forman una solución sólida con la matriz de Circonio. La solubilidad del Estaño en la fase hcp (α) del Circonio varía entre 5,9% de Estaño a 950°C y menos que el 0,1% a 350°C [11], fig I-1. Sin embargo para los contenidos de Estaño en el Zry-4 y a temperatura ambiente, el mismo puede retenerse en solución sólida sobresaturada metaestable. La solubilidad intersticial del Oxígeno en la fase hcp (α) del Circonio llega a valores de 6,6% de Oxígeno [12], fig I-2, aunque forma fases ordenadas a bajas temperaturas (200°C) a partir de 1,5% de Oxígeno.

Los elementos Fe y Cr precipitan formando partículas de fórmula general $Zr(Cr+Fe)_2$, denominadas como segundas fases [13].

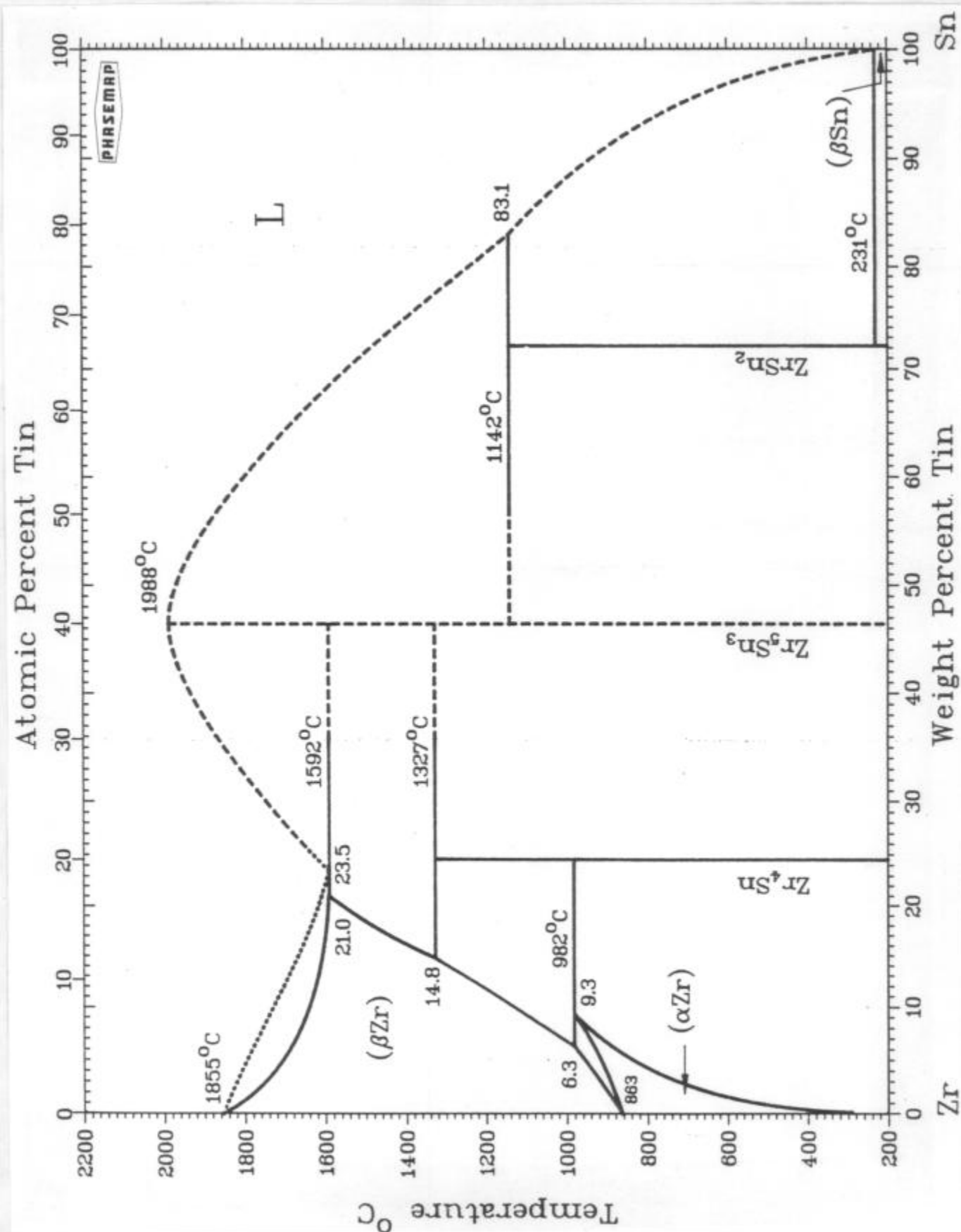


FIG. I-1: Diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn.

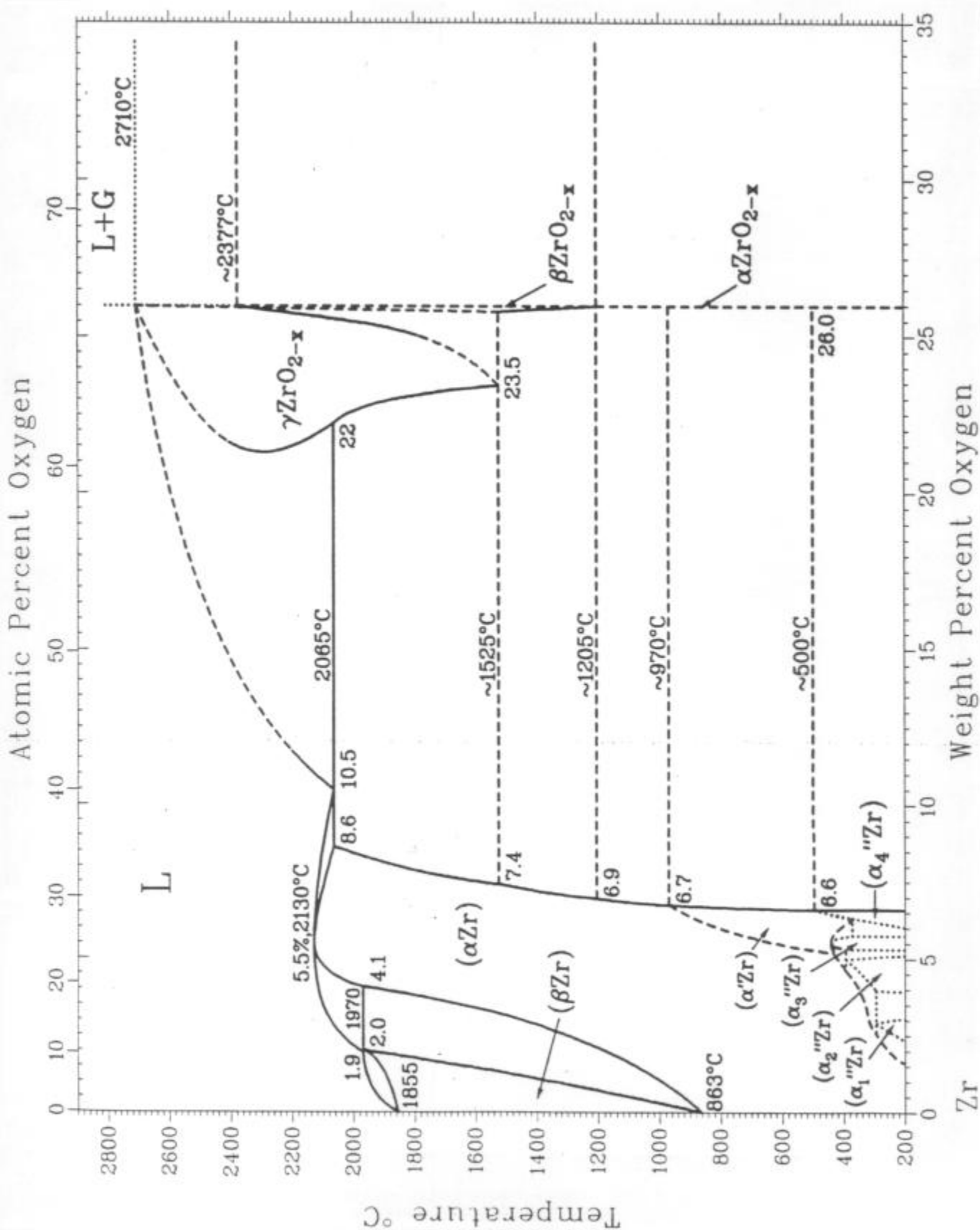


FIG I-2: Diagrama de equilibrio del sistema Zr-O.

I-2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA.

Para el Circonio metálico se describen en la literatura dos tipos de estructuras cristalinas [12]:

- hasta 863°C es hexagonal compacta (hcp) con parámetros de red:

$$\begin{array}{l} a = 3,2317 \text{ \AA} \\ c = 5,1476 \text{ \AA} \end{array}$$

$$(\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm})$$

- desde 863°C hasta 1855°C es cúbica centrada en el cuerpo (bcc) de parámetros:

$$a = 3,616 \text{ \AA}$$

I-2.3. MICROESTRUCTURA METALOGRAFICA.

Las microestructuras del Zry-4 resultantes de los procesos de fabricación son esencialmente dos: a) Granos α equiaxiales con o sin distribución preferencial de precipitados de segunda fase y b) Estructura Widmanstätten.

- a) Si el material es laminado y posteriormente recocido, se desarrolla la microestructura de granos α equiaxiales. Si es térmicamente tratado dentro del campo ($\alpha+\beta$) y enfriado lentamente hasta temperatura ambiente, se mantiene la estructura de recocido, con partículas de segunda fase que precipitan en bordes de grano [14]. Otro tipo de estructura es la que se desarrolla durante la laminación en frío de un material recristalizado, que es de granos α deformados y alargados en la dirección de laminación. Esta estructura se transforma nuevamente en la α equiaxial cuando el material es recocido.
- b) Cuando la aleación es enfriada lentamente desde la fase β pasando por el campo ($\alpha+\beta$), la fase α nuclea en el borde de grano β y crece en forma de plateletas desarrollando la llamada estructura Widmanstätten. Esta estructura se caracteriza por una distribución preferencial de las orientaciones geométricas de las plateletas en cada grano previo β , debido a la relación de orientación de Burgers [15]. El ancho de estas plateletas decrece a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. En este caso las partículas de segunda fase precipitan en los bordes de las plateletas [14].

I-3. OXIDACIÓN DEL CIRCONIO.

De acuerdo con las temperaturas a las que se trata el material que da origen a las virutas, motivo del presente estudio, se describen detalles de la oxidación del Circonio como una primera aproximación a lo que ocurre en las virutas. Dicha descripción consta de dos etapas: formación del óxido a temperaturas inferiores a 863°C, que es el rango de nuestro interés, y en el rango de temperaturas entre 863°C y 1205°C.

I-3.1. OXIDACIÓN A TEMPERATURAS INFERIORES A 863°C.

Durante la oxidación del Circonio y aleaciones del tipo de los Zircalloys se forma en la superficie una capa de óxido y por debajo de ésta una capa de material rico en Oxígeno [16].

El óxido de Circonio en este rango de temperaturas es monoclinico ($\alpha\text{ZrO}_2\text{-x}$) y subestequiométrico (x describe la deficiencia en Oxígeno), con parámetros de red [12]:

$\begin{aligned}a &= 5,169\text{\AA} \\b &= 5,232\text{\AA} \\c &= 5,341\text{\AA}\end{aligned}$
--

y el ángulo:

$\beta = 99^\circ 15'$

Por efecto de la temperatura, la relación de cationes y aniones, se aparta de la estequiométrica y se genera un número creciente de vacancias aniónicas a medida que ésta aumenta; como consecuencia de este fenómeno, la oxidación del Circonio (y de los Zircalloys) está gobernada por la difusión de aniones Oxígeno (como O^{-2}) desde la capa de óxido hacia el metal, siendo la composición química del óxido superficial cercana a la del óxido estequiométrico, y la del óxido en contacto con el metal, deficiente en Oxígeno; esta deficiencia aumenta cuando crece la temperatura [16].

El diagrama de fases del sistema Zr-O, fig. I-2, indica que cuando el óxido está en equilibrio con el metal, la interfase óxido-metal presenta una discontinuidad brusca en el contenido de Oxígeno. Por esta razón, cuando se forma una capa de óxido en una aleación de Circonio de bajo contenido de Oxígeno, la concentración en la matriz debería incrementarse hasta alcanzar el valor fijado por el diagrama de equilibrio. De hecho, durante la formación de la capa de óxido por difusión de aniones de Oxígeno se obtiene una solución sólida intersticial de Oxígeno en la red hcp del Circonio [16].

El contenido de Oxígeno de la solución sólida en la interfase a la temperatura de oxidación T_1 , está dada por la intersección de la isoterma T_1 , fig. I-2, con la curva que limita el campo monofásico de la fase alfa. Este valor es de 6,6% en peso, y es el valor que toma la solución sólida en la cercanía de la interfase, pero a distancias crecientes de ella el contenido de Oxígeno disminuye progresivamente hasta alcanzar un valor igual al contenido original del Circonio, fig. I-3 [16].

La franja de alto contenido de Oxígeno en el metal se denomina Capa Enriquecida en Oxígeno. Es más frágil, de mayor dureza y menor ductilidad que la matriz, incluso es susceptible a la formación de fisuras [17].

La cantidad de Oxígeno disuelto en el metal dependerá de las condiciones de oxidación (tiempo, temperatura y presión de Oxígeno).

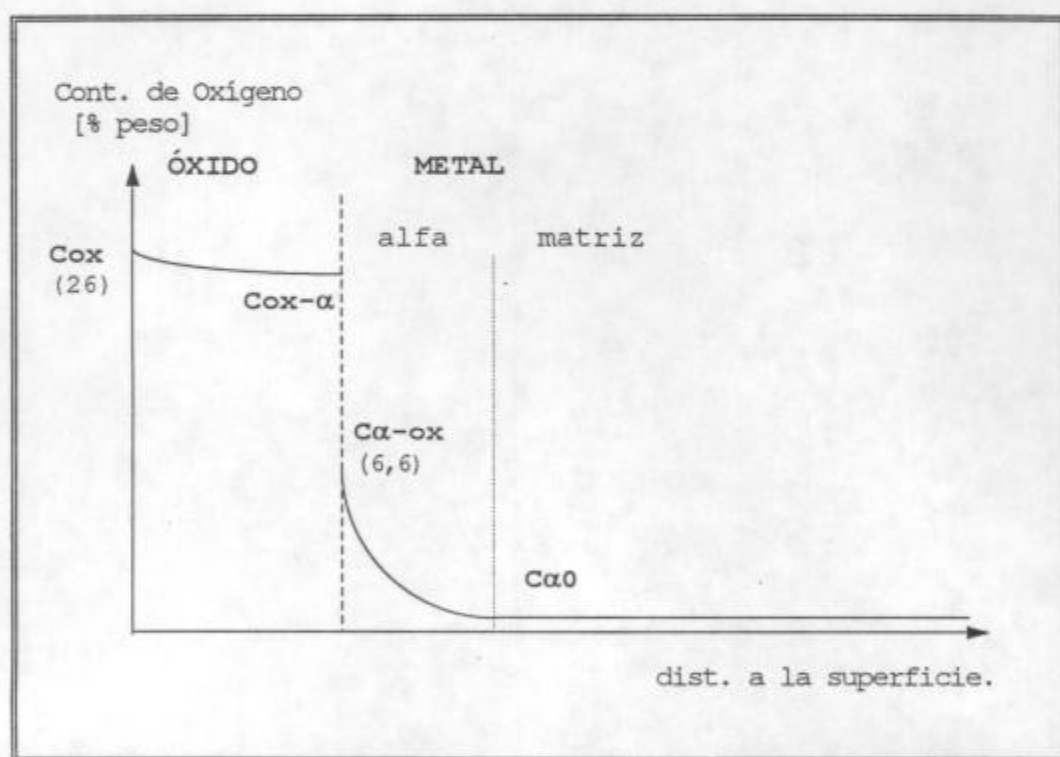


FIG. I-3: Esquema del perfil de concentraciones de Oxígeno en Circonio a temperaturas menores que 863°C . Se identificó la concentración de Oxígeno como: C_{ox} : óxido en la superficie, $C_{ox-\alpha}$: óxido en equilibrio con α , $Ca-ox$: α en equilibrio con óxido y CaO : inicial en la matriz.

I-3.2. OXIDACIÓN A TEMPERATURAS ENTRE 863°C Y 1205°C.

Como en el caso anterior, en este rango de temperaturas el óxido se forma por difusión aniónica del Oxígeno [16] y también es monoclinico [12]. La composición en la superficie es cercana a la de un óxido estequiométrico y disminuye su contenido de Oxígeno a medida que se aleja de la misma, fig. I-4. Como consecuencia del mecanismo de oxidación se desarrolla en el metal un perfil de concentraciones de Oxígeno. A una temperatura T_2 la concentración de Oxígeno del mismo en la interfase óxido-alfa debe ser igual al valor de concentración correspondiente a la intersección de la isoterma con el límite del campo monofásico α , por ejemplo, para 1050°C este valor es de alrededor de 6,7%, por ello la matriz en el entorno de la interfase tiene una estructura hcp, o fase α , fig. I-2.

La fase α es una solución sólida intersticial de Oxígeno en Circonio y se extiende hasta que la matriz reduce su concentración de Oxígeno al valor correspondiente al límite con el campo de dos fases $\alpha+\beta$ [16]. Este valor es 1,3% para 1050°C, fig. I-2 y I-4.

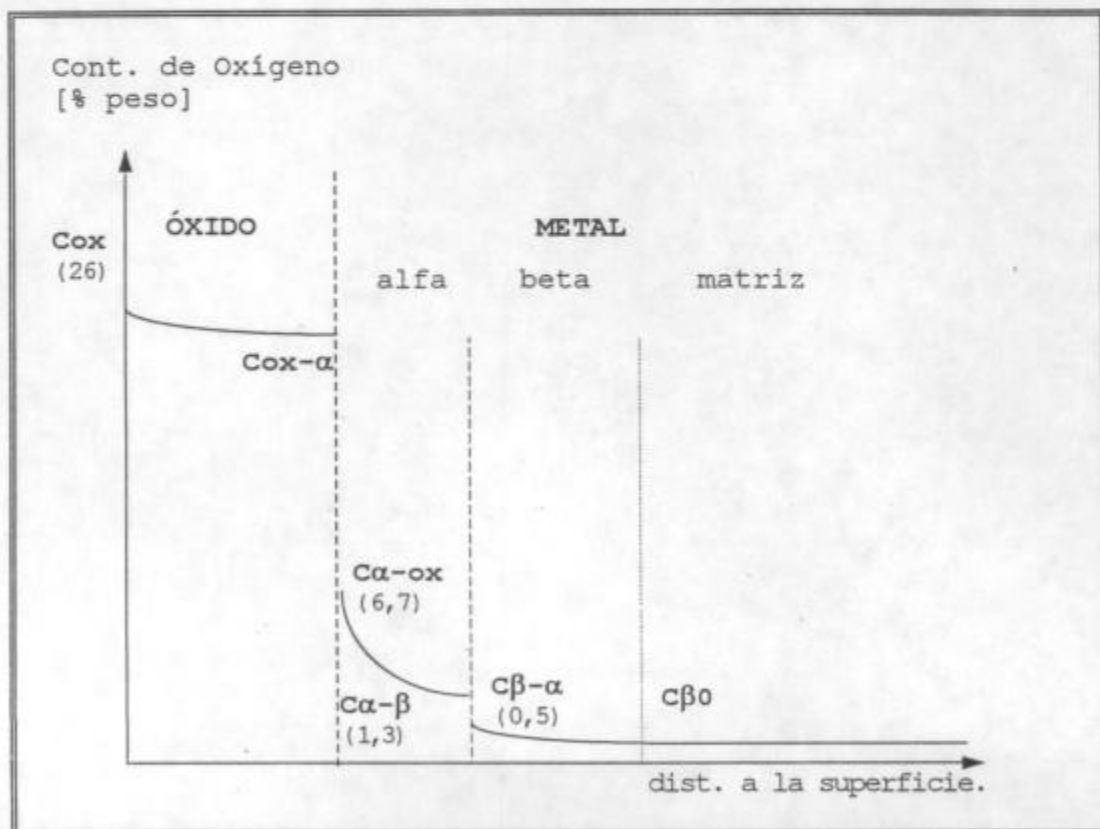


Fig. I-4 : Esquema del perfil de concentraciones de Oxígeno en Circonio para temperaturas mayores que 863°C. Se identificó la concentración de Oxígeno como: C_{ox} : óxido en la superficie, $C_{ox-\alpha}$: óxido en equilibrio con α , $C_{\alpha-ox}$: α en equilibrio con óxido, $C_{\alpha-\beta}$: α en equilibrio con β , $C_{\beta-\alpha}$: β en equilibrio con α y $c_{\beta 0}$: inicial de la matriz β .

Para valores inferiores de concentración, la matriz es una solución sólida intersticial de Oxígeno en Circonio denominada fase β y tiene una estructura bcc [12].

La concentración en la fase β en la zona de la interfase α - β está dada por la intersección de la isoterma T_2 de oxidación con la curva que delimita el campo monofásico de la fase β con el campo de dos fases, dicha concentración es de 0,5%. Por esta razón el perfil de concentración presenta una discontinuidad determinada por las dos curvas que delimitan el campo bifásico α + β , fig. I-2.

En la fase β , el contenido de Oxígeno va disminuyendo hacia el interior del metal, hasta alcanzar en la matriz la concentración que presentaba el material antes de la oxidación [16], fig. I-4.

I-4. DISOLUCIÓN DE ÓXIDO DE CIRCONIO EN ZIRCALLOY LÍQUIDO.

La cinética de disolución del óxido de Circonio, en el rango de temperaturas entre 2000°C y 2400°C, fue medida experimentalmente por Hofmann y colaboradores [18].

Las experiencias realizadas en dicho trabajo muestran que durante los primeros 14 segundos se disuelve una gran cantidad de óxido de Circonio. Dicho valor fue estimado, independientemente de la temperatura, en un 23,3 % en peso de ZrO_2 en Zircaloy fundido. Para tiempos mayores a los 14 segundos, la cinética de disolución presenta un comportamiento parabólico y es dependiente de la temperatura en el rango estudiado, fig. I-5. Estas experiencias fueron realizadas en atmósfera inerte, en crisoles fabricados a partir de óxido de Circonio con un 2,7% de óxido de Calcio (CaO), los cuales contenían Zry-4 fundido. Las experiencias se basaron en la interacción del crisol con el Zircaloy líquido.

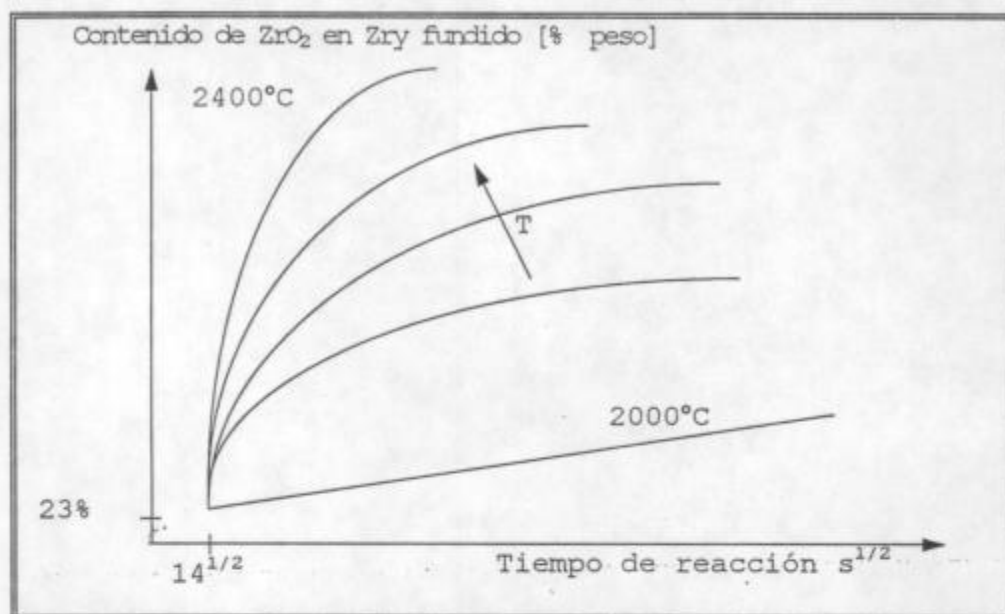


FIG. I-5: Esquema de la cinética de disolución del ZrO_2 en Zry-4 fundido.[18]

La cinética de disolución fue simulada, en el mismo rango de temperaturas, por Wilhelm y García [19], asumiendo que el proceso está controlado por la difusión de iones Oxígeno tanto en el óxido como en el medio líquido. Los resultados numéricos obtenidos por el programa de simulación coinciden con los datos experimentales obtenidos por Hofmann, por lo cual se puede calcular el tiempo necesario de disolución total a través de ecuaciones de difusión.

I-5. FABRICACIÓN.

I-5.1. FABRICACIÓN DE LINGOTES.

A) FUNDICIÓN DE LA ALEACIÓN.

El Circonio tiene un elevado punto de fusión ($1855^{\circ}C$) y un gran poder de absorción y combinación con gases como Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno a altas temperaturas. Por ambos motivos en la producción de lingotes de aleaciones base Circonio se utiliza la técnica de fundición por arco voltaico con electrodo consumible y en condiciones de alto vacío [20].

El electrodo consumible empleado en la fusión se fabrica a partir de la soldadura de compactos o briquetas. Las briquetas son obtenidas compactando, en una prensa hidráulica, la esponja de Circonio con el resto de los elementos de la aleación de Zry-4. En caso de emplearse reciclados sólidos, éstos pueden ser cortados para facilitar su compactación con

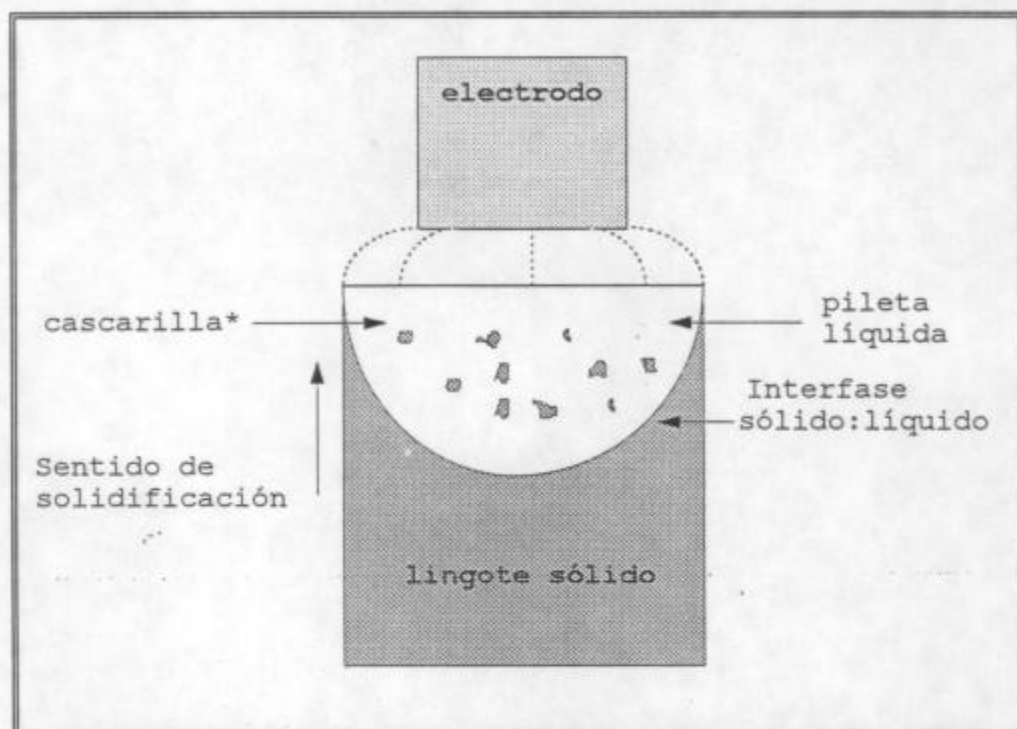


FIG. I-6: Representación esquemática del proceso de fusión y de la disolución gradual del óxido.

B) EVOLUCIÓN DE LA SOLIDIFICACIÓN DEL LINGOTE.

La fusión se inicia estableciendo un arco entre el electrodo y la placa de arranque [26]. De esta manera se transfiere metal desde el electrodo al crisol. La primera porción solidifica rápidamente debido a la extracción calórica a través de la base. En estas condiciones el frente de solidificación es plano.

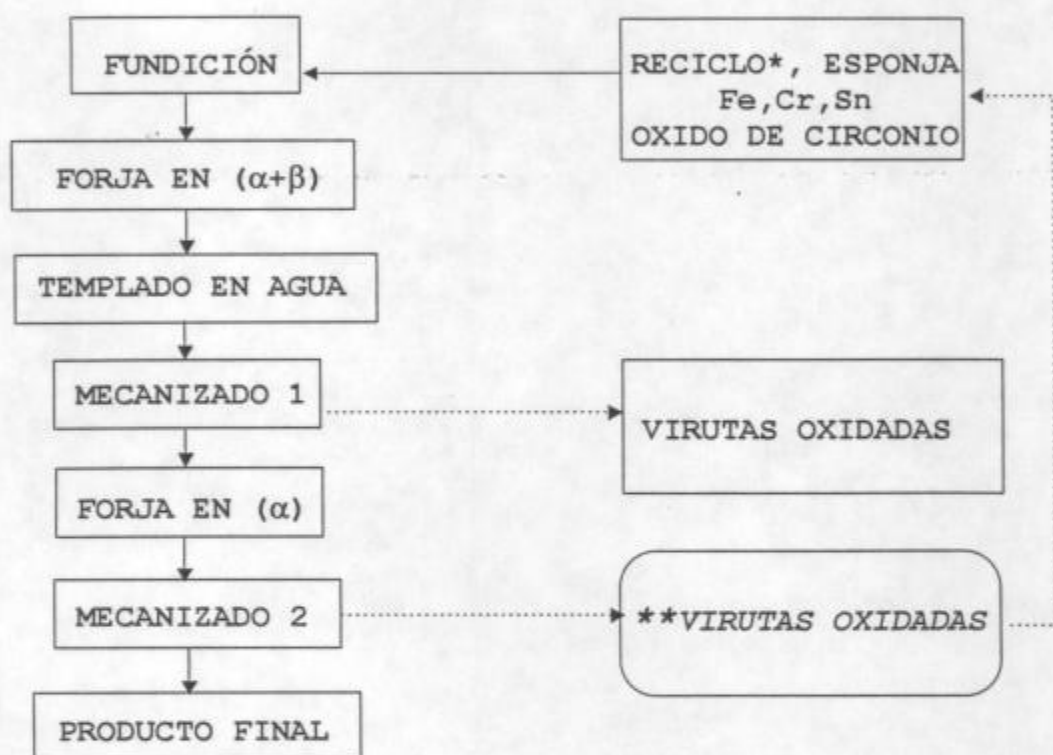
El material que va fundiendo alimenta una piletta de metal líquido situada en el extremo superior del lingote. La piletta se solidifica en forma progresiva aumentando la altura del lingote que se está formando, fig. I-6. Cuando la altura del sólido es comparable a la del diámetro de la lingotera, se tiene una extracción de calor igualmente importante a través de la base y de las paredes de la lingotera. De esta manera el frente de solidificación adquiere la forma de un paraboloide de simetría cilíndrica tal como se muestra en la fig. I-6. A partir de esta posición se establece un régimen estacionario manteniéndose la forma del frente de solidificación mientras se mantenga constante la potencia entregada [27].

Al finalizar la fusión el arco se corta eliminando la fuente de calor y por esto la extracción calórica puede también ocurrir por el extremo de la cabeza [26]. Esto da lugar a un nuevo frente de solidificación que avanza desde la superficie

superior hacia el interior del lingote encerrando una masa líquida. Al solidificar esta masa se genera el llamado rechupe debido a que la densidad del líquido es menor que la del sólido. Alrededor del rechupe se distribuye la última porción de líquido en solidificar.

I-5.2. FABRICACIÓN DE BARROTOS. SECUENCIA DE FABRICACIÓN LOCAL.

En la fabricación de productos de geometría cilíndrica de Zircaloy-4, se emplea la siguiente secuencia tipo [28], fig. I-7:



*En caso de usarse.

** Material en estudio en el presente trabajo.

FIG. I-7: Esquema de una secuencia general de fabricación de productos cilíndricos de Zircaloy-4.

• FUSIÓN DE LA ALEACIÓN.

Los lingotes de Zry-4 son producidos por doble fusión en un horno de arco de electrodo consumible y bajo vacío. La primera fusión se realiza a partir de un electrodo (formado por briquetas) de 200mm de diámetro y 3050mm de largo, el lingote resultante cuenta con un diámetro de 280mm y una altura de 1240mm. En la segunda fusión se utiliza un electrodo constituido por tres lingotes de primera fusión, y se obtiene un lingote de 350mm de diámetro y 2960mm de largo [29].

Los compactos son preparados a partir de esponja de Circonio y aleantes. Mediante una liga madre se incorpora el Sn y una fracción del total de Fe necesario, mientras que el resto del Fe y el total del Cr son incorporados en forma directa. Finalmente el Oxígeno se agrega mediante polvo de óxido de Circonio comercial. En el caso de usarse material de reciclaje se incorpora en cada compacto [29].

- **FORJA DEL LINGOTE EN FASE $\alpha+\beta$.**

El lingote es calentado en un horno a gas y es forjado en un rango de temperatura variable entre 860°C-900°C hasta reducir su diámetro a 210mm.

- **TEMPLADO EN AGUA DESDE FASE β DEL MATERIAL FORJADO.**

La barra de la etapa anterior se calienta como máximo hasta 1050°C y luego se la enfría en agua hasta alcanzar temperatura ambiente. Con esto se logra una dispersión fina de las partículas de segunda fase, mejorándose así la resistencia a la corrosión acuosa del material, a alta temperatura [30]

- **MECANIZADO 1.**

La cascarilla de óxido formada en la superficie de la barra durante las etapas anteriores es removida totalmente por medio de un mecanizado con lubricación.

- **FORJA EN FASE α .**

El material de la etapa anterior se calienta en un horno a gas y se inicia la deformación en caliente cuando alcanza una temperatura entre 750°C - 800°C. La reducción de diámetro de 210mm a 113mm se realiza aproximadamente en 2,5hs con recalentamientos intermedios. El metal en este proceso se oxida [31].

- **MECANIZADO 2.**

El producto obtenido en la etapa anterior, barrote de 113mm de diámetro aproximadamente, se mecaniza hasta 107mm. Esta operación elimina la cascarilla y la zona enriquecida en Oxígeno, generando virutas con óxido de Circonio adherido [31] cubiertas de lubricante.

I-6. FORMACIÓN DE VIRUTAS METÁLICAS [32].

Para mecanizar un material se usa una herramienta de corte formada por un cuerpo prismático y una cabeza de forma apropiada para el corte que genera virutas. Esta cabeza está delimitada por los planos de afilado, los que se interceptan en la arista de corte.

El contacto entre pieza y herramienta se realiza a través de la arista de corte, la presión adquiere valor

suficiente como para provocar una deformación plástica localizada y por esto el filo penetra en el material. Debido al movimiento relativo de avance, la parte del material que enfrenta a la herramienta queda sometida a esfuerzos que llevan a separarla del resto y se ve obligada a deslizarse sobre la cara anterior de la herramienta. De esta forma a medida que se desplaza la pieza nuevas porciones de material se van desprendiendo, formando el manajo de virutas, fig. I-8.

En las dos caras de la viruta se forma la típica superficie dentada. Sin embargo, debido al efecto del rozamiento con el útil, la cara de corte, convexa, se deforma desapareciendo las aristas del dentado, mientras que en la cóncava se conservan bien evidentes.

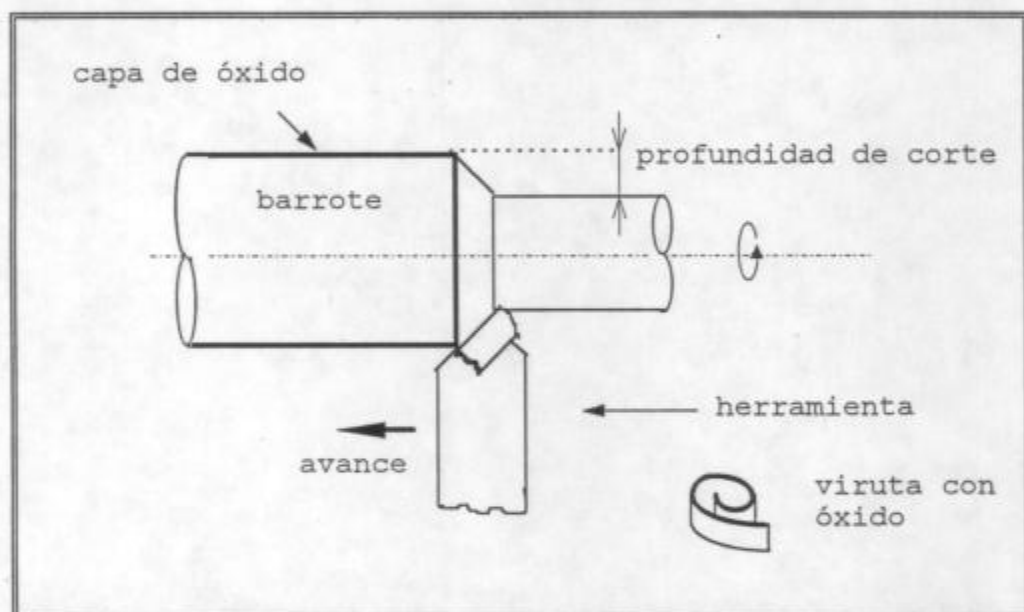


FIG. I-8: Esquema del mecanizado de barras forjadas con desprendimiento de viruta.

I-7. MECANIZADO DE BARROTES CON ÓXIDO.

En el caso de los barrotes con capa de óxido en toda su superficie el mecanizado se realiza de forma tal de remover dicha capa dura preservando, simultáneamente, la integridad de la herramienta. Para ello se orienta la arista de corte de forma tal de mecanizar sobre el metal y no sobre el óxido, eligiéndose una profundidad de corte, fig I-8, tal que el espesor de óxido sea despreciable. La práctica indica que 2 a 3mm es aceptable.

El desprendimiento del metal desgrana la cascarilla de óxido, parte de la cual se separa del metal y parte queda adherida a él [31]. De esta manera se genera una viruta en forma de cinta que cuenta en uno de sus bordes con la parte que queda

adherida de la capa de óxido. El proceso de mecanizado se realiza con lubricación.

En la bandeja del torno caen las virutas, la cascarilla desprendida y el lubricante; debido a esto en la base de la bandeja se forma un barro marrón producto de la mezcla del óxido desprendido con el lubricante.

CAPÍTULO II

PROPUESTA DE RECUPERACIÓN

II-1. ESTADO DEL MATERIAL A RECUPERAR.

El material a estudiar y recuperar es virutas de Zry-4 con óxido de Circonio adherido y con película de lubricante. Es altamente probable que el mismo esté contaminado con Oxígeno y Nitrógeno, debido al proceso de fabricación a alta temperatura, y además con restos orgánicos de lubricante, (fig I-7). Por otro lado es necesario tener en cuenta que si la recolección y el almacenamiento de las virutas no se hacen en forma controlada pueden conducir a la presencia de otros posibles contaminantes como Hierro y Cobre.

En este trabajo se estudia el proceso de recuperación teniendo en cuenta solamente la presencia de Oxígeno, Nitrógeno y del lubricante que, por pirólisis durante la fusión, podría incrementar el contenido de Carbono del material fundido. Es decir, se considera los contaminantes de las virutas recolectadas en forma controlada.

El material en estudio ha sido caracterizado previamente y algunos resultados relevantes de la caracterización metalográfica se describen a continuación: [31].

- En las virutas se aprecian tres zonas a saber:

- Capa de óxido de Circonio en un borde, de espesor variable, entre 0 y 40µm.
- Zona enriquecida en Oxígeno, adyacente a la capa de óxido, de espesor variable entre 0 y 3µm.
- Matriz de Zry-4. El contenido de Oxígeno en esta zona varía dentro del rango especificado para el uso nuclear de este material.

Por otra parte, el contenido de Oxígeno total medido en las virutas (matriz más capa de óxido) varía entre 1200ppm y 2700ppm (ver Anexo II).

II-2. ALTERNATIVAS DE RECUPERACIÓN DEL MATERIAL.

La recuperación del material implica transformar el descarte en un material apto para uso nuclear. La literatura propone dos alternativas para este tipo de descarte:

- 1)Cloración a baja temperatura, de material con alto contenido de impurezas (incluye el material oxidado), separación y purificación de los cloruros de Circonio seguido de una

reducción química por procesos como Kroll (Anexo I) o por electrólisis [33].

Esta ruta permite la recuperación del Circonio puro sin los aleantes (esponja de Circonio) y requiere instalaciones específicas, similares a las empleadas en la fabricación de esponja de Circonio, no disponibles localmente.

- 2) Remoción del lubricante, eliminación de la capa de óxido y refusión directa. La separación de la capa de óxido puede realizarse por ataque químico de soluciones ácidas o por reacción con vapores de Calcio a alta temperatura [34].

El ataque químico tiene el inconveniente de no ser uniforme, ocasiona pérdidas y puede contaminar el material con los componentes de la mezcla de ácidos, particularmente fluoruro. La reacción con vapores de Calcio requiere instalaciones no disponibles localmente.

II-3. ALTERNATIVA PROPUESTA A LOS MÉTODOS ANTERIORES.

La metodología que se propone para las virutas es la siguiente:

Remoción del lubricante, seguida de la refusión directa de las virutas sin eliminación previa de la capa de óxido y dilución de los contenidos de sus contaminantes por mezcla con esponja de Circonio.

De acuerdo con resultados anteriores [31], el contenido total de Oxígeno en las virutas es variable y puede superar los valores especificados para el uso nuclear del Zry-4, por lo tanto, en la recuperación, será necesario diluir dicho contenido agregando al material a recuperar esponja de Circonio y aleantes para llevar la composición química a los valores especificados por la norma ASTM B-350.

La factibilidad de recuperación dependerá de que, en el proceso industrial de fusión, todo el óxido contenido en las virutas pueda disolverse en el Circonio líquido, y que los tiempos requeridos para la disolución total del óxido a la temperatura del proceso de fusión sean los adecuados para lograrlo.

Por lo tanto resulta indispensable el análisis de la siguiente información:

A. A partir del diagrama de equilibrio Zr-O (fig. I-2) se puede inferir lo siguiente:

- a 2000°C el Oxígeno está en solución líquida de Oxígeno en Circonio (sistema monofásico) y la solubilidad del mismo llega hasta 2,1%.

- a 2400°C el Oxígeno está en solución líquida de Oxígeno en Circonio (sistema monofásico) y la solubilidad del mismo llega hasta 14,5%.
- a 200°C el Oxígeno está en solución sólida y la solubilidad intersticial del mismo llega hasta 6,6%. Entre 0 y 1,5% el sistema es monofásico, mientras que entre 1,5 y 6,6%, se observan fases ordenadas.

En un lingote de virutas a recuperar, luego del proceso de fusión y de acuerdo a lo expresado en el párrafo anterior, cabe esperar que el contenido total de Oxígeno, que se ha estimado 0,12-0,27%, se encuentre en solución sólida intersticial.

B. Para estimar el tiempo requerido para la disolución del óxido es necesario conocer el porcentaje en peso de óxido en las virutas. Para esto se ha diseñado una fórmula de cálculo conservativa que se describe a continuación:

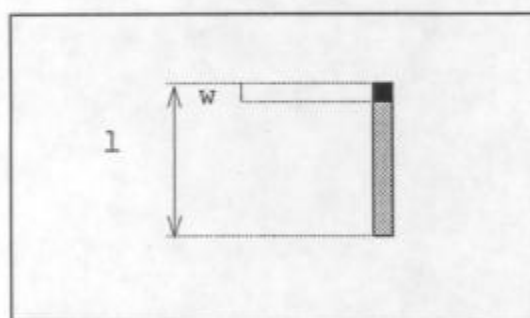


FIG.II-1: Esquema de la sección transversal de la viruta.

Se considera:

- el máximo espesor de óxido, $w = 40 \mu\text{m}$.
- el mínimo ancho de viruta, $l = 3\text{mm}$.
- y una capa de óxido continua a lo largo del manojó de viruta, fig. II-1.

La nomenclatura adoptada para este cálculo es:

V_o : volumen de óxido

δ_o : densidad de óxido de Circonio

V_m : volumen del metal

δ_m : densidad del metal

$W\%$: porcentaje en peso del óxido en Zircaloy

Se tiene entonces que:

$$\begin{aligned} W\% &= (V_o \times \delta_o) / (V_m \times \delta_m) \times 100 = \\ &= (0,04 \times 5,75) / (3 \times 6,6) \times 100 = \\ &= 1,16. \end{aligned}$$

El resultado indica que, para la condición indicada, se tiene como máximo en la viruta un 1,16% en peso de ZrO_2 .

Este valor, 1,16%, es bastante menor que el 23,3% que se disuelve en los primeros 14 segundos de acuerdo con los resultados publicados por Hofmann; por lo tanto será suficiente este intervalo de tiempo para disolver el máximo espesor de óxido de Circonio previsto en un lingote 100% de viruta.

Es necesario, por otra parte, comparár estos 14 segundos con el tiempo que transcurre desde que el material es transferido a la pileta líquida hasta llegar al estado sólido. Éste ha sido estimado asumiendo que es igual al tiempo que emplea el frente de solidificación en recorrer una longitud equivalente a la profundidad de la pileta líquida a velocidad constante. Dicha distancia es de aproximadamente uno a dos radios.

El tiempo total del proceso de fusión será:

- 70 minutos, para un lingote de planta industrial de 1240mm de altura, 280mm de diámetro y de alrededor de 500Kg de peso y
- 9 minutos para un lingote de planta piloto de 215mm de altura, 110mm de diámetro y de 25 a 20Kg de peso.

Mientras que el tiempo que el material permanece en estado líquido es aproximadamente:

- 6-12 minutos para un tamaño de lingote igual al de la planta industrial, y
- 1-2 minutos para un tamaño de lingote de planta piloto.

Como se puede apreciar en ambos casos, es decir si se trabaja en escala industrial o en escala de planta piloto, los tiempos calculados son bastantes mayores que los 14 segundos requeridos por los resultados de Hofmann para la disolución total del óxido y permitirían lograr la disolución total del óxido durante la fusión.

De acuerdo a lo analizado, en los puntos A y B, es factible que, durante un proceso industrial de fusión como en uno de planta piloto, el óxido de las virutas se disuelva totalmente en el Circonio líquido y que en el lingote resultante el Oxígeno se encuentre formando una solución sólida intersticial.

Desde este punto de vista el proceso propuesto sería apto para la recuperación de las virutas.

II-5. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Además de saber que el método propuesto es apto para la recuperación de las virutas es útil, para su aplicación industrial, conocer el rendimiento del mismo. En este caso el rendimiento del método estará medido por el porcentaje de virutas que es factible mezclar con esponja y aleantes para obtener un lingote cuya composición se encuentre bajo norma.

Por otra parte, dada la posibilidad que en la práctica industrial se deban incluir procesos de fundición y deformación en caliente de lingotes 100% de viruta es necesario conocer la deformabilidad en caliente y en frío de un material cuya composición química sea similar a la de las virutas.

Por lo tanto, en el presente trabajo se plantean como objetivos:

- 1) Verificar que los únicos contaminantes de las virutas son el Oxígeno y el Nitrógeno, y el Carbono que proviene de los restos de lubricante.
- 2) Verificar experimentalmente que el óxido de Circonio se disuelve totalmente durante la fusión.
- 3) Determinar los efectos de los contaminantes, fundamentalmente del Oxígeno, en su comportamiento durante los procesos de reducción de dimensiones en frío y en caliente, y en las propiedades metalúrgicas del material.
- 4) Determinar el porcentaje máximo de viruta que es factible mezclar con esponja de Circonio y aleantes para obtener por refusión un material en especificación.

Para cumplir dichos objetivos se propone:

A) OBTENER LINGOTES DE PRIMERA REFUSIÓN EN HORNO DE PLANTA PILOTO (Cap. III).

Estos lingotes de refusión representarán una condición conservativa respecto de los fabricados industrialmente, debido a que el tiempo de permanencia en estado líquido es menor.

Dichos lingotes se fabricarán a partir de compactos 100% de virutas oxidadas. Uno de estos se fundirá con un adicional de cascarilla de óxido para evaluar el efecto de virutas oxidadas con un contenido de óxido muy alto.

Para minimizar el incremento de Carbono en los lingotes los materiales a fundir, cascarilla de óxido y virutas, serán acondicionados a través de un procedimiento de desengrase. Mediante un control de limpieza se estimará el contenido de Carbono que aporta el lubricante retenido en las virutas.

B) ANALIZAR LOS LINGOTES DE REFUSIÓN (Cap. IV y V).

- La identificación de los contaminantes de las virutas se realizará por medio de la comparación de la composición química de los lingotes de refusión con la del material de origen (lingotes industriales que generan los barrotes mecanizados).

- La disolución del óxido se evaluará a través de la observación metalográfica de la estructura (con microscopio óptico y electrónico de barrido), de medidas de dureza Brinell, de microdureza Vickers y de ensayos de tracción.

C) EVALUAR EL MATERIAL RESULTANTE DEL LINGOTE CON AGREGADO DE CASCARILLA (Cap. V).

La formabilidad y las propiedades metalúrgicas del material obtenido a partir de los lingotes de refusión se evaluarán por medio de laminación en caliente y en frío y por ensayos de tracción y corrosión del material laminado. Los resultados se compararán con otros materiales como Circonio sin alear y Zry-4 standard.

D) CALCULAR EL RENDIMIENTO DEL MÉTODO PROPUESTO. (Cap.VI).

El cálculo se realizará en función de las composiciones químicas de los materiales que constituyen los compactos, incluidas las viruta, para determinar las proporciones requeridas de dichos materiales con el objeto que la composición química de la mezcla final se encuentre dentro de los límites de especificación.

CAPÍTULO III

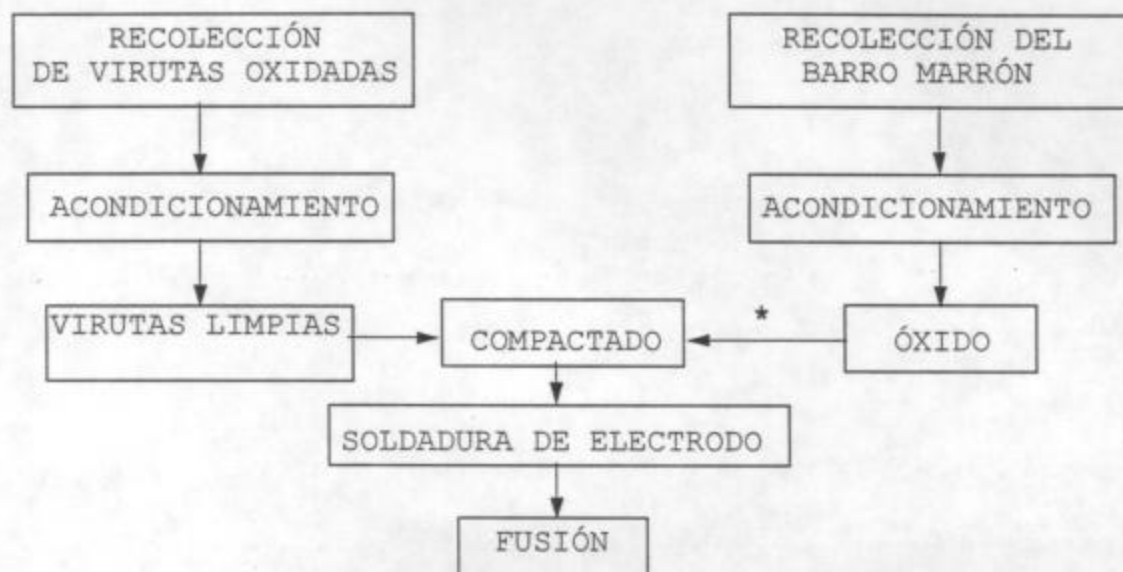
OBTENCIÓN DE LINGOTES DE REFUSIÓN

En la fabricación de los lingotes de refusión en horno de planta piloto se utilizaron virutas de Zry-4 con capa de óxido proveniente del mecanizado de barros industriales obtenidos a partir de los lingotes industriales 7-92 y 7-93. A uno de los lingotes de refusión, además de virutas, se le adicionó óxido de Circonio (ZrO_2).

Las virutas fueron recolectadas mientras se generaban de manera tal de evitar contaminación por sustancias ajenas al proceso. El óxido empleado en la fabricación de uno de los lingotes fue recolectado de la bandeja del torno como un barro marrón (óxido de Circonio y lubricante).

Las virutas y el barro fueron acondicionados con procedimientos específicos que se describen en las secciones 1 y 2, respectivamente, del presente capítulo. Luego fueron refundidos en un lingote, según el procedimiento descrito en la sección 3.

En la fig. III-1 se esquematiza la secuencia de operaciones seguida en la fabricación de los lingotes de refusión.



* En el caso en que se incorpora óxido.

FIG. III-1: Esquema de las operaciones seguidas hasta la fusión.

Sección 1: DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE LIMPIEZA DE LAS VIRUTAS.

El acondicionamiento de las virutas se realizó por medio de un procedimiento que consiste en lavado, enjuague y secado. La eficiencia del mismo se evaluó mediante un control de limpieza.

1. ACONDICIONAMIENTO.

Se acondicionaron 60kg de virutas en dos etapas:

- en la primera se trató un lote de 20kg de material proveniente del mecanizado de un barrote generado a partir del lingote 7-92. A dicho lote se le aplicó el procedimiento de lavado manual.
- en la segunda etapa se trató 40kg proveniente de un barrote generado a partir del lingote 7-93. El procedimiento aplicado fue el de ultrasonido.

La razón de emplear dos métodos de lavado diferentes fue por las facilidades disponibles en cada momento. En ambos procedimientos se empleó un detergente comercial (Citrikleen STD) de uso en la planta industrial local, el que cuenta con las siguientes características:

- Base: ácido cítrico
- pH: 10,4.
- Densidad: 0,995 g/cm³.
- Soluble completamente en agua.
- Dilución: 1 en 3 partes de agua.
- No inflamable.
- Pto. de fusión: 0°C.
- Estable de 1°C a 93°C.

Para facilitar el manipuleo de las virutas, que se obtienen en forma de manojos espirados, se las dividió en lotes de 3 a 4Kg. cada uno.

1.2. PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA MANUAL.

Cada lote se trató de la siguiente manera:

- LAVADO: - Inmersión de la viruta en un recipiente conteniendo 30 litros de una solución acuosa de detergente (Citrikleen) al 5%.
- Remoción del material y agitación, en forma manual durante 2 minutos.
 - Reposo de la viruta durante 15 minutos.
- Los dos últimos puntos se repitieron 3 veces.

ENJUAGUE: en esta operación cada lote se introdujo en bolsas nuevas de poliestireno de 200µm con una perforación en el fondo para el drenaje. En esas condiciones se realizaron los enjuagues que consistieron en 5 ó 6 llenados y vaciados de las bolsas para conseguir inmersión del material. Por último se sometió a cada lote a una ducha continua durante 3 a 4 minutos, lo que se repitió en 5 ó 6 ocasiones.

SECADO: cada lote se dejó secar en sus respectivas bolsas a temperatura ambiente y sin empleo de equipo específico.

1.2. PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA CON ULTRASONIDO.

LAVADO: - Cada lote se lo colocó en un canasto, de manera de contener el material y permitir el contacto de la viruta con la solución de limpieza.

- Se sumergió cada canasto en una solución de agua a 40-60°C con detergente Citrikleen al 5% contenida en el recipiente de lavado de un equipo de ultrasonido. El tiempo de agitación fue 30 minutos

ENJUAGUE: esta operación consistió en la inmersión de cada canasto en dos piletas consecutivas. Estas contenían agua a temperatura ambiente, removida y agitada por burbujas de aire que provenían desde el fondo de la misma. El llenado de estos recipientes se realizó en forma continua de manera que la concentración de la solución de enjuague se diluía con el tiempo. El período de permanencia en cada una de las piletas fue de aproximadamente 15 minutos.

SECADO: Como primera etapa se dejó drenar la solución de enjuague residual. Seguidamente se volcó el contenido del canasto en una bandeja, la cual se llevó a estufa a 140°C con el fin de secar el material. Se tomó como final de esta operación el momento en que el material no desprendía gotas al sacudirlo enérgicamente.

2. CONTROL DE LIMPIEZA.

Se evaluó la eficiencia de ambos métodos de lavado comparando el contenido original de lubricante en el material sin tratar con el residual de la viruta acondicionada. Además se realizó un cálculo para determinar el contenido de Carbono de la grasa residual en las virutas limpias. Este cálculo se realizó para estimar la máxima cantidad de Carbono que aportaría el residual de lubricante a la aleación durante la fusión.

2.1. PROCEDIMIENTO DE CONTROL DE LIMPIEZA.

El control del proceso de limpieza aplicado [35] consiste en remover el lubricante de las virutas, mediante un extractor Soxhlet (ver Anexo III), y determinar el contenido graso por comparación con patrones y/o por evaporación (ver Anexo IV).

Para los ensayos de control de limpieza se tomaron dos muestras:

- Viruta sucia: recolectada después del mecanizado.
- Viruta limpia: material acondicionado (después del proceso de limpieza).

La determinación del contenido de grasa en el procedimiento manual se realizó por comparación con patrones y por evaporación. En el procedimiento con ultrasonido sólo se lo realizó por evaporación.

2.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CARBONO.

La estimación del contenido de Carbono presente en el residuo graso de las virutas acondicionadas se realizó por medio de un cálculo estequiométrico. Para esto se tuvo en cuenta la fórmula molecular del lubricante y la cantidad residual que contienen las virutas limpias.

Los aceites minerales lubricantes, del tipo usado en el mecanizado, son parafinas cuya fórmula molecular general es C_nH_{2n+2} . Estos tienen una composición aproximada de 16 a 20 Carbonos ($C_{16}-C_{20}$) [36]. Como se realizó un cálculo conservativo se consideró que la fórmula molecular del lubricante es la de la máxima cantidad de Carbono y que el residuo graso que contienen las virutas es el máximo determinado en el control de limpieza.

3. RESULTADOS DEL CONTROL DE LIMPIEZA Y DE LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CARBONO.

En la tabla III-1 y III-2 se resumen los resultados del control de limpieza realizado sobre las virutas acondicionadas. En la tabla III-3 se muestran los resultados del contenido de Carbono.

TABLA III-1: Contenido de grasa en virutas limpias (procedimiento manual) y sucias determinado por comparación con patrones y por evaporación

MATERIAL	CONTENIDO DE GRASA [ppm] (comp. patrones)	CONTENIDO DE GRASA [ppm] (evaporación)
Viruta limpia.	145	133
Viruta sucia.	>>201	3490

El extracto de la viruta sucia quedó fuera de escala respecto de los patrones y su evaluación se la hizo sólo a título informativo.

TABLA III-2: Contenido de grasa en virutas limpias (lavadas por ultrasonido) y sucias determinado por evaporación.

MATERIALES	CONTENIDO DE GRASA [ppm] (evaporación)
Vir. limpia 1.	131
Vir. limpia 2.	36
Vir. sucia 1.	10877
Vir. sucia 2.	9466

TABLA III-3: Máximo contenido de Carbono e Hidrógeno en la grasa residual en las virutas acondicionadas.

FÓRMULA MOLECULAR (C ₂₀ H ₄₂)	PESO ATÓMICO [gr.]	PESO MOLECULAR [gr.]	% PESO	CONCENTRACIÓN. [ppm]
C	12,0011	282,5535	85,02	120
H	1,00794.		14,98	21

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DEL CONTROL DE LIMPIEZA.

Los resultados muestran que el material sin tratar contiene gran cantidad de lubricante, tabla III-1 y III-2. Asimismo ambos procedimientos de acondicionamiento remueven el lubricante reduciendo su contenido en un alto porcentaje. En los dos casos se obtienen valores comparables de impureza residual.

El valor de 133ppm determinado por evaporación es más exacto que el de 145ppm obtenido por el método de comparación con patrones, pero ambos son adecuados para estimar el contenido graso residual y fijan el orden de magnitud del contenido graso esperado luego del acondicionamiento.

Como los lingotes industriales 7-92 y 7-93 tienen un contenido de Carbono de 85 y 48 ppm, [37], [38], respectivamente si se le suma el mayor incremento que provocaría el residuo de lubricante de 120ppm, tabla III-3, la concentración del Carbono en el lingote refundido (205ppm) estaría aún dentro de los límites determinados por la norma ASTM B-350, tabla I-2.

No se tendrá en cuenta la estimación del aporte de Hidrógeno ya que durante la fusión éste es liberado y eliminado por el sistema de vacío.

Los procedimientos de limpieza constan de una sola etapa de lavado, por esto es factible reducir aun más el contenido residual de Carbono en las virutas limpias con etapas adicionales de lavado. En el presente caso no fue necesario pues los contenidos de Carbono de los lingotes industriales originales son suficientemente bajos tal que el aporte de Carbono de los residuos de grasa no incrementan el contenido total de Carbono a valores superiores al valor máximo permitido.

5. RESUMEN DE RESULTADOS.

- Ambos procedimientos de desengrase reducen significativamente el contenido de lubricante en la viruta.
- De acuerdo a los cálculos estimativos y al contenido de Carbono del lingote industrial, el aporte de Carbono del lubricante residual a la aleación del lingote de refusión no llevará a superar su contenido final el límite máximo permitido.

Sección 2: RECUPERACIÓN DEL ÓXIDO DE CIRCONIO (ZrO_2)

El barro marrón recolectado durante la etapa de mecanizado 2, fig. I-7, consiste en lubricante y cascarilla de óxido desprendida de los barrote. En este barro se encuentran también trozos de virutas.

Para evaluar la posibilidad de recuperación y uso del barro recolectado se planteó la siguiente forma operativa:

- Acondicionamiento del barro por medio de su desengrase y posterior tamizado.
- Identificación del material resultante del proceso anterior comparando sus espectros de Rx con los de óxido de Circonio de diferentes orígenes.

1. ACONDICIONAMIENTO.

El procedimiento aplicado consistió en dos etapas:

1.1. DESENGRASADO:

Esta primera etapa consistió en la remoción del lubricante, mediante el extractor Soxhlet (ver funcionamiento en anexo IV). Se usó como solvente tetracloruro de Carbono y el tiempo de funcionamiento fue de 2hs (20 ciclos). El cartucho de celulosa standard se recubrió interiormente con papel de filtro de celulosa banda azul para evitar la fuga de material extremadamente fino a través de sus paredes. La condiciones operativas se determinaron en base a la experiencia adquirida en el control de limpieza de las virutas acondicionadas.

Cumplido el tiempo de funcionamiento, se retiró del equipo el cartucho (con el material desengrasado) y el extracto (conteniendo la materia grasa eliminada y una cantidad de sólido muy fino en suspensión).

Al material desengrasado se lo extrajo del cartucho y se le permitió la evaporación del solvente. Se obtuvieron aproximadamente 100g de este material.

1.2. TAMIZADO:

Los 100g del material desengrasado se sometieron a un tamizado (con varios tamaños de malla) para separar totalmente las virutas de Zry-4 de la cascarilla y determinar el perfil granulométrico. La elección del tamaño de malla de los tamices se realizó en base a la observación de las características del material a tratar. Además el extracto recogido se filtró con doble papel de filtro banda azul.

Del tamizado de los 100gr del material desengrasado se obtuvieron las siguientes fracciones:

- Mayor que 20 Mesh: 7%. Esta fracción se encuentra compuesta casi totalmente por virutas en forma de plaquetas aunque se observa la presencia de óxido adherido a ella.
- Mayor que 50 Mesh y menor que 20 Mesh: 10%. Esta fracción contiene mayor cantidad de óxido que la anterior.
- Mayor que 80 Mesh y menor que 50 Mesh: 6%. Esta fracción está compuesta por cantidades similares de metal y de óxido.
- Mayor que 200 Mesh y menor que 80 Mesh: 18%. Aquí se observa una clara preponderancia en la cantidad de óxido presente respecto de la cantidad de metal.
- Menor que 200 Mesh: 58%. Fracción compuesta casi totalmente por óxido aunque contiene algunas partículas de metal lo cual se pudo observar debido a la brusca oxidación de las mismas que se produce cuando la muestra se somete a la llama.

Por otra parte, del filtrado del extracto se obtuvo una fracción de aproximadamente 1%.

De acuerdo a la clasificación realizada en este caso, la fracción más interesante fue la que alcanzó la malla 200, ya que presentó una cantidad de metal bastante baja y fue la más abundante (58%).

Será factible el uso del barro marrón sólo desengrasado y purificado si el material tratado es óxido de Circonio y viruta metálica de Zry-4 solamente.

2. IDENTIFICACIÓN.

Con el fin de reconocer las sustancias que componen el polvo marrón se prepararon una serie de muestras:

- a) Óxido de Circonio comercial (de color blanco) que es empleado en la planta industrial para incrementar el contenido de Oxígeno en la aleación de Zry-4.
- b) Placa de Zry-4 oxidada en horno eléctrico al aire.
- c) Fracción del barro marrón acondicionado que pasó por el tamiz de malla 200.
- d) El material de la muestra anterior, c, calcinado a 900°C durante 21hs.
- e) Material de la muestra c calcinado a 1100°C durante 24hs.

Dichas muestras se analizaron mediante difracción de Rx en el difractómetro PW3710 Philips operado en las siguientes condiciones: ánodo de Cu, tensión 45kV, corriente 35mA.

3. RESULTADOS DE LA IDENTIFICACIÓN DEL MATERIAL ACONDICIONADO.

Los resultados del análisis con difracción de Rx se resumen en la siguiente tabla:

TABLA III-4: Resultados de la identificación de las muestras a, b, c, d y e.

MUESTRA	RESULTADO	OBSERVACIONES
a	óxido de Circonio de estructura monoclinica (αZrO_{2-x}).	
b	óxido de Circonio de estructura monoclinica (αZrO_{2-x}) y de estructura cúbica (γZrO_{2-x}).	Trazas de γZrO_{2-x}
c	óxido de Circonio de estructura monoclinica (αZrO_{2-x}) y de estructura tetragonal (βZrO_{2-x}).	Trazas de βZrO_{2-x}
d	Oxido de Circonio de estructura monoclinica (αZrO_{2-x}) y $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$	Trazas de $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$
e	óxido de Circonio de estructura monoclinica (αZrO_{2-x}).	

En las fig III-2 a III-6 se muestran los difractogramas resultantes de cada muestra.

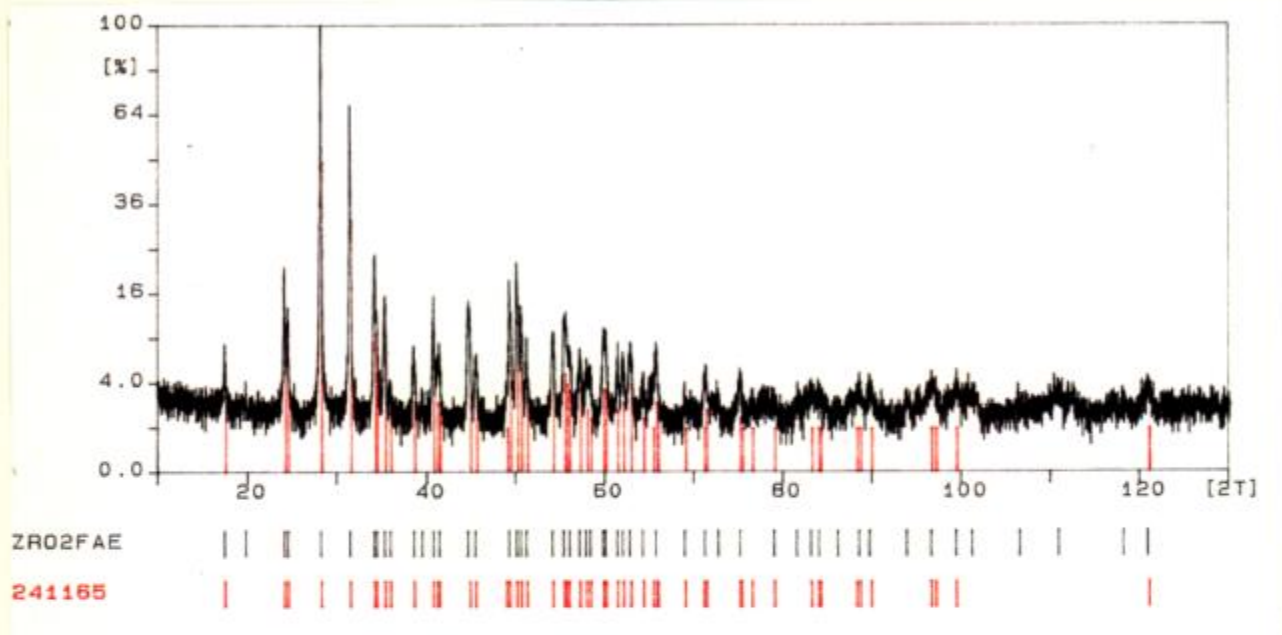


FIG. III-2: Difractograma correspondiente a la muestra a.

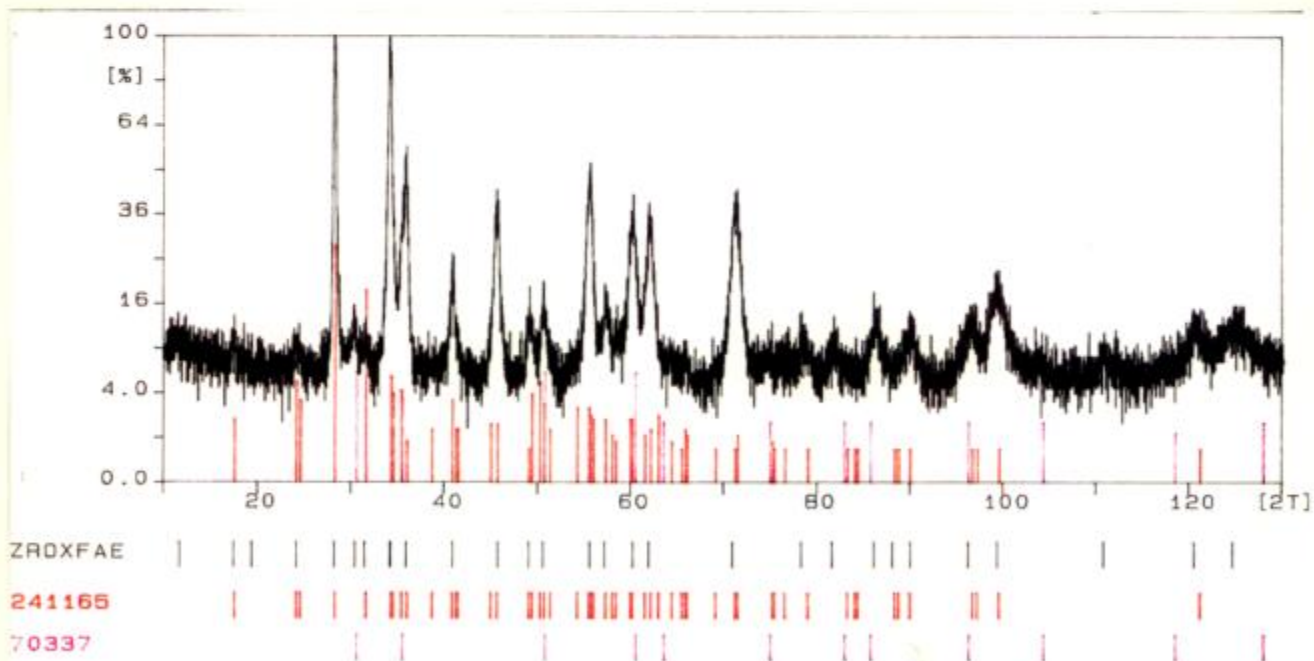
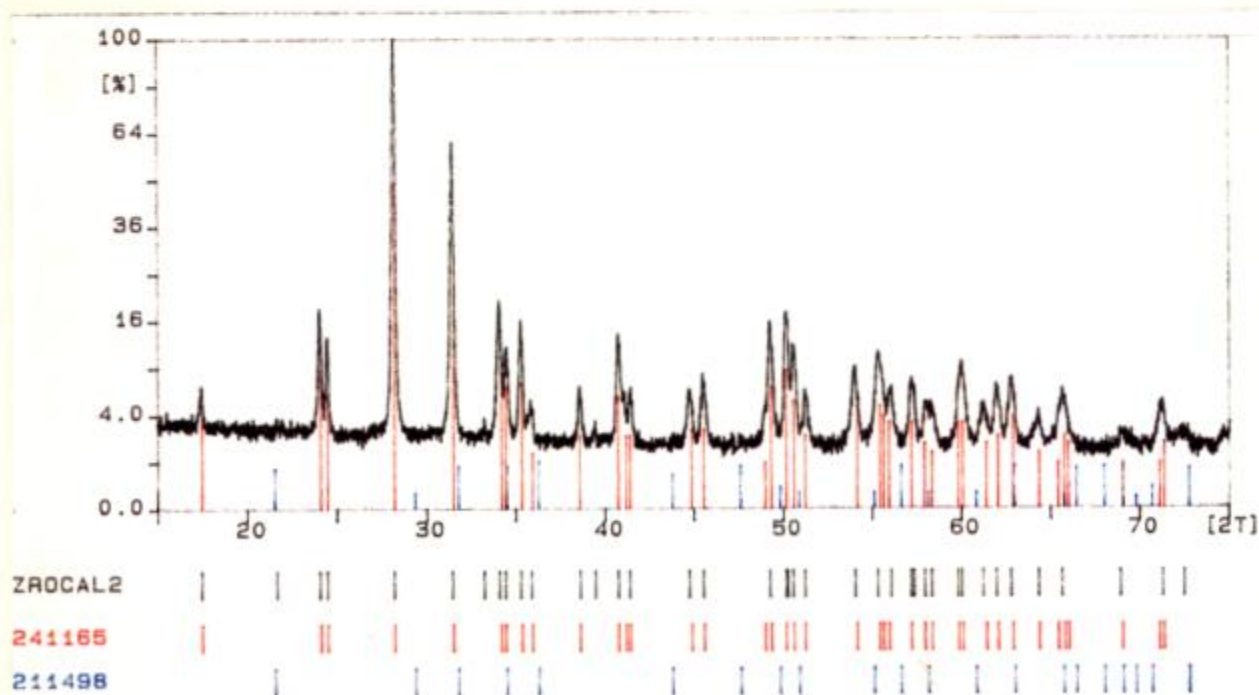
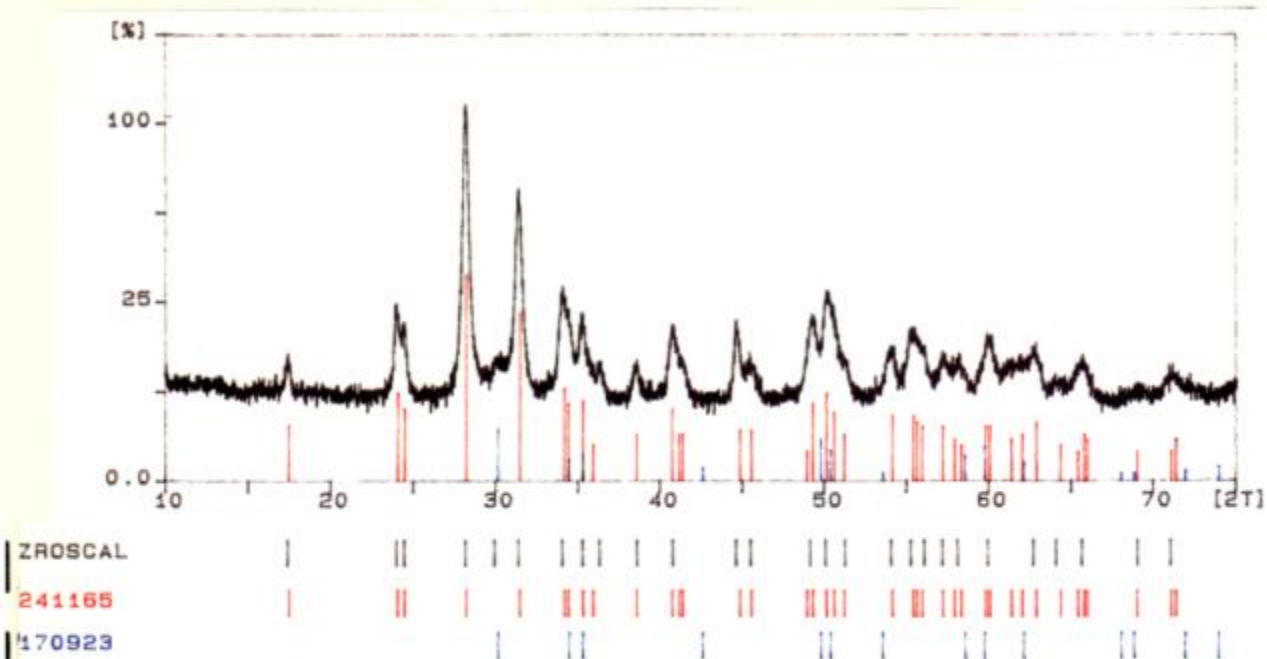


FIG. III-3: Difractograma correspondiente a la muestra b.



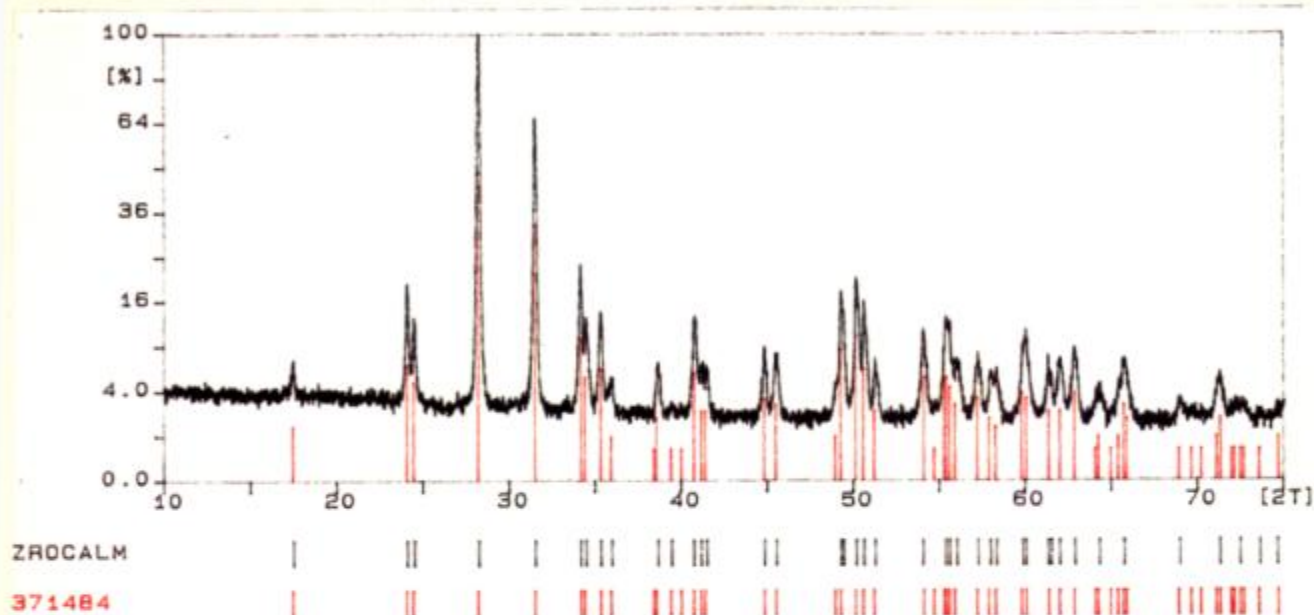


FIG. III-6: Difractograma correspondiente a la muestra e.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE IDENTIFICACIÓN DEL MATERIAL.

De acuerdo al diagrama de equilibrio, fig. I-2, y a los resultados obtenidos se deduce que el polvo marrón obtenido (muestra c) es óxido de Circonio en dos fases: αZrO_{2-x} , cuya estructura cristalina es monoclinica, y βZrO_{2-x} de estructura cristalina tetragonal.

El polvo marrón obtenido al ser calcinado a 900°C (muestra d) presenta una fase predominante, la αZrO_{2-x} , de estructura cristalina monoclinica y al calcinarlo a 1100°C (muestra e) se obtiene sólo la fase de estructura monoclinica. Ésta es la misma estructura cristalina que presenta el óxido de Circonio comercial (muestra a).

En resumen, es factible obtener óxido de Circonio, de fase αZrO_{2-x} y βZrO_{2-x} , a partir del barro marrón a través del proceso empleado de desengrase y tamizado. Por medio de un calcinado a 1100°C es posible obtener un material similar al utilizado en la planta local de fundición.

5. RESUMEN DE RESULTADOS.

- El procedimiento aplicado permite recuperar más de un 50% del material tratado.
- El material acondicionado es óxido de Circonio.
- La calcinación a 1100°C permite obtener un material de igual estructura cristalina que el óxido comercial.

Sección 3: FUSIÓN DE LOS LINGOTES DE LABORATORIO

Las operaciones de compactado, soldadura y fusión se programaron para ser realizadas en equipos de planta piloto pero dadas las características del material (manojos de virutas en forma espirada) y a las de los equipos fue necesario, en algunos casos, el uso de equipamiento de planta industrial.

1. COMPACTADO.

Los compactos fueron realizados en la planta industrial de fundición de la fábrica local de Zry-4. Para ello se utilizó una prensa hidráulica vertical que alcanza como máximo 10500ton. Se usó una matriz de 75mm de diámetro y una presión de compactado de 40bar.

La operación se llevó a cabo de la siguiente manera: La viruta acondicionada se separó en lotes de 2kg aproximadamente, fracciones de cada lote fueron precompactados hasta completar la cantidad total del mismo, finalmente se aplicó toda la presión determinada para realizar estos compactos.

Todos los compactos realizados son de viruta con capa de óxido. En tres de ellos se agregó 6,5gr de óxido de Circonio recuperado y sin calcinar. El peso de cada compacto fue de alrededor de 2Kg y su altura de 90mm. De acuerdo a estas características se determinó la densidad del mismo es de 5gr/cm^3 aproximadamente. Este valor es un 77% de la densidad real del Circonio ($\delta = 6,49\text{gr/cm}^3$). Este porcentaje se encuentra dentro de los valores requeridos (entre 70-85%) para un buen compacto.

2. SOLDADURA DE LOS COMPACTOS.

Una vez fabricados los compactos se los unió para formar el electrodo. Dicha unión se realizó por soldadura dentro de una cámara con atmósfera de Argón (300 - 400 torr). El equipo usado es marca MILLER modelo 330 P, cuyas características son:

Fuente de corriente continua.

Corriente máxima: 300A.

Tensión 30V.

Electrodo de Tungsteno toreado, de diámetro 3mm.

Polaridad del electrodo negativa.

Las soldaduras realizadas fueron longitudinales y radiales. Las uniones longitudinales fueron cordones a lo largo de 3 generatrices del electrodo ubicadas a 120° entre sí. Las

radiales se realizaron mediante tres puntos en cada unión compacto-compacto.

Con los compactos realizados se fabricaron 4 electrodos por soldadura. De la viruta proveniente del lingote 7-92 se prepararon dos, uno de ellos formado por los compactos con óxido de Circonio agregado. Del material acondicionado y generado a partir del lingote 7-93 se soldaron sólo dos electrodos quedando compactos para formar un tercero.

3. FUSIÓN.

La fusión se realizó en un horno de arco de electrodo consumible marca DEGUSSA de las siguientes características:

Polaridad del electrodo negativa
La lingötera puesta a masa.
Fuente de corriente continua.
Corriente máxima 2000A.
Tensión de salida del rectificador 80V.

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica Leybol cuyo caudal es de $200\text{m}^3/\text{hr}$ y una bomba Roots Leybol de caudal $1600\text{m}^3/\text{hr}$. El vacío del horno previo a la fusión es de 2×10^{-3} torr y en operación de alrededor de 8×10^{-2} torr. La tensión en operación es de alrededor de 27V.

El electrodo formado sólo por viruta de Zry-4 con cascarilla y proveniente del lingote 7-92 dio origen al lingote A. Con el electrodo fabricado por el mismo tipo de viruta pero con agregado de óxido de Circonio, se fundió el lingote B, fig. III-7. Los electrodos elaborados con la viruta del lingote 7-93 generaron los lingotes C y D, fig. III-8.

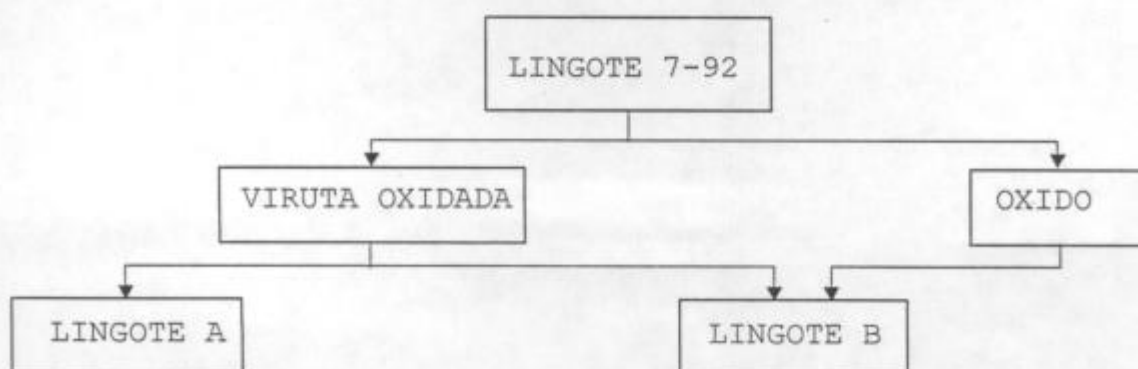


FIG. III-7: Esquema de los materiales a partir de los cuales se fundieron los lingotes A y B.



FIG. III-8: Esquema de los materiales a partir de los cuales se fundieron los los lingotes C y D.

4. RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN DE LOS LINGOTES DE REFUSIÓN.

Los resultados de la fusión no fueron los esperados debido a dificultades de operación en el horno de arco. No se logró fundir todos los electrodos planificados ni evitar la contaminación durante la fusión. Sólo en uno de ellos la fusión fue completa y sin problemas de contaminación.

LINGOTE A: Durante el proceso de fundición del lingote A el electrodo que le da origen se desprendió cayendo en medio del material totalmente fundido. La fusión se interrumpió y por esto el lingote presenta una zona externa, en forma de anillo, donde el material se encuentra completamente fundido y una zona central donde el material se lo halla semifundido. Además hubo pérdida de vacío.

LINGOTE B: en la fusión de este lingote no se presentaron problemas. Se logró fundir todo el electrodo y se mantuvo el nivel de vacío durante toda la operación.

LINGOTE C: durante la fundición de este lingote el electrodo tocó la lingotera provocando su fusión. Esto ocasionó el ingreso de agua de refrigeración y la pérdida del vacío.

LINGOTE D: en su fusión se presentaron los mismos problemas del lingote C. Al suceder al comienzo de la fusión se perdió todo el material.

A pesar de los inconvenientes sufridos se puede estudiar el material teniendo en cuenta, en cada ocasión, la contaminación provocada por la fusión.

CAPÍTULO IV

EVALUACIÓN DE LOS LINGOTES DE REFUSIÓN

En los lingotes de refusión se evaluó la disolución del óxido y la existencia o no de otros contaminantes distintos al Oxígeno, Nitrógeno y Carbono. Para esto se emplearon las siguientes técnicas: análisis de composición química (secc.1), observación con microscopio óptico de la microestructura (secc. 2), observación con microscopio electrónico de barrido y análisis de rayos X dispersivo en energía (secc. 3), dureza Brinell (secc. 4) y microdureza Vickers (secc. 5).

En los siguientes esquemas se muestran las secuencias seguidas en la preparación del material y en la aplicación de las distintas técnicas de estudio para cada lingote de planta piloto obtenido.

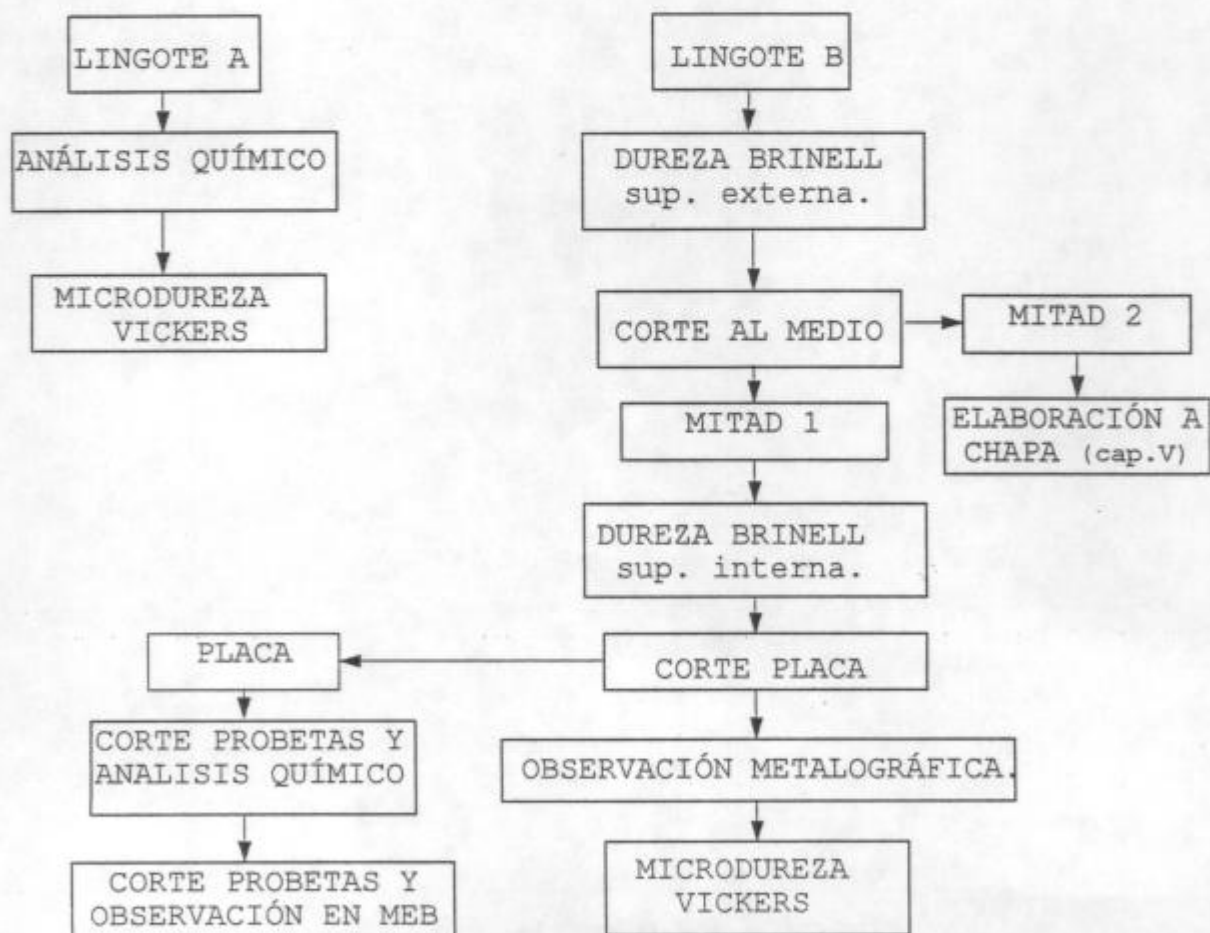


FIG. IV-1: Experiencias realizadas en los lingotes A y B.



FIG. IV-2: Esquema de las experiencias realizadas en el lingote C.

Sección 1: ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA.

1. EXPERIENCIA.

Se determinó el contenido de aleantes e impurezas en los lingotes A, B y C. También se analizó el contenido de Oxígeno y Nitrógeno en las virutas limpias usadas para obtener dichos lingotes. A la vez se estimó el contenido de Oxígeno en dichas virutas de acuerdo a la forma de cálculo descripta en el anexo II.

En las virutas el análisis cuantitativo de Oxígeno y Nitrógeno se realizó por el método de fusión en atmósfera inerte, separación de gases por cromatografía y determinación del contenido por conductividad térmica. El equipo usado fue Leco TC-36. Las muestras se tomaron luego de la operación de limpieza. Se dividió los 20Kg procedentes del lingote 7-92 y los 40 Kg del 7-93, en lotes de 2 a 3Kg cada uno de los que se tomó pequeños manojos formando así una sola muestra del material 7-92 y una del 7-93.

El contenido de Oxígeno y Nitrógeno de los lingotes se determinó con la misma técnica usada en las virutas pero con el equipo Leco TC-486. El análisis cuantitativo de Hidrógeno se realizó por extracción en caliente en vacío con determinación por cambio de presión total, el equipo usado fue Leybold Heraeus modelo VH9S Evolograh. La concentración del resto de las impurezas y aleantes fue determinada por espectrometría cuantitativa de emisión por chispa con el equipo Baird modelo DV-2. Dicho equipo fue especialmente preparado para la determinación de aleaciones de Circonio, sus componentes e impurezas.

Para los ensayos de espectrometría se usaron muestras de base cuadrada de 30mm de lado y una altura de 10mm aproximadamente. Para las determinaciones de Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno muestras de aproximadamente 150mg. Las muestras se tomaron de acuerdo al estado de cada lingote.

En el lingote A, para tener valores representativos, se extrajo una muestra de la zona totalmente fundida y del centro del cuerpo del lingote como indica la fig. IV-3, (identificada con el número 1). Con el fin de evaluar el alcance de la contaminación por pérdida de vacío se analizó también el contenido de Oxígeno y Nitrógeno a distancias crecientes de la superficie en la zona totalmente fundida como se puede ver en la fig IV-3 (posiciones identificadas con los números 2, 3 y 4), que representan distancias de 20, 10 y 5mm respecto de la superficie externa. Se tomaron dos muestras en cada posición.

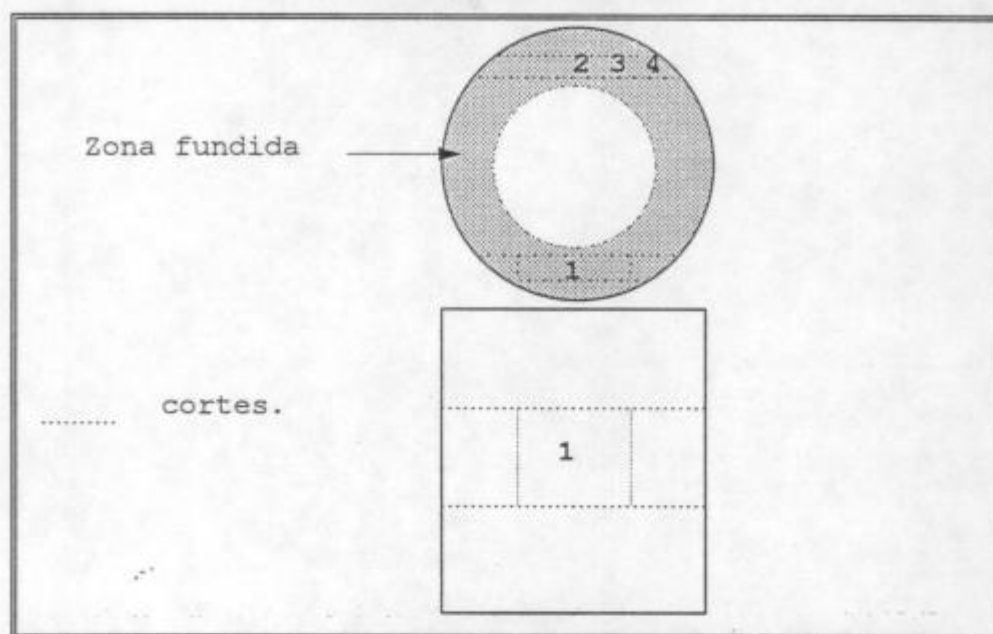


FIG. IV-3: Esquema de toma de muestra en el lingote A.

En el caso del lingote B, se espera que presente simetría axial, por esto se extrajeron sólo tres muestras que representan la totalidad del lingote. Se tomaron muestras de la cabeza, del medio y del pie sobre una diagonal de una placa cortada del centro del lingote, fig. IV-4.

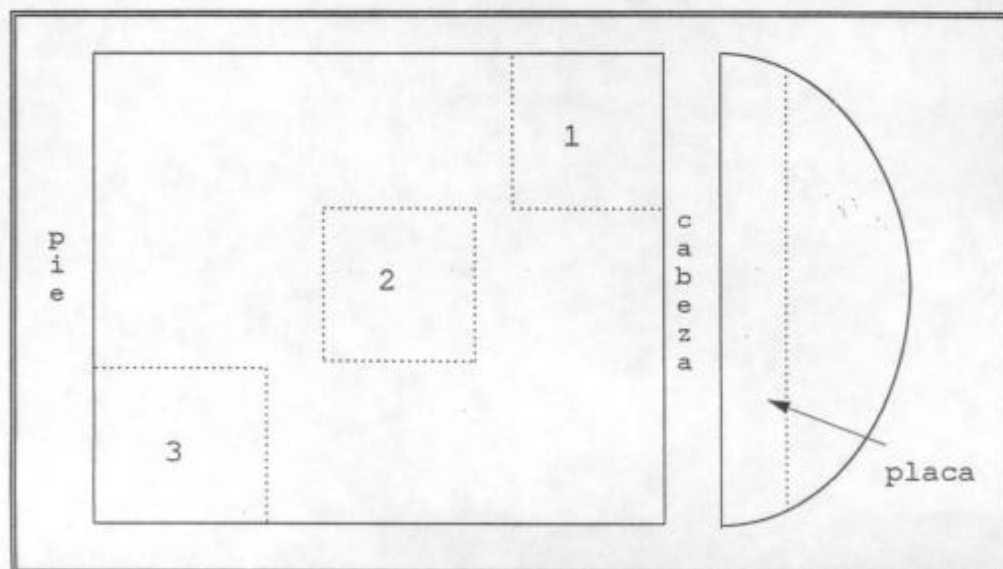


FIG. IV-4: Esquema de toma de muestras en el lingote B.

En el lingote C, al no saberse los alcances de la contaminación por fallas durante la fundición se extrajeron nueve probetas de una placa central del lingote como se muestra en la fig. IV-5 (las muestras y las posiciones se identificaron con los números del 1 al 9).

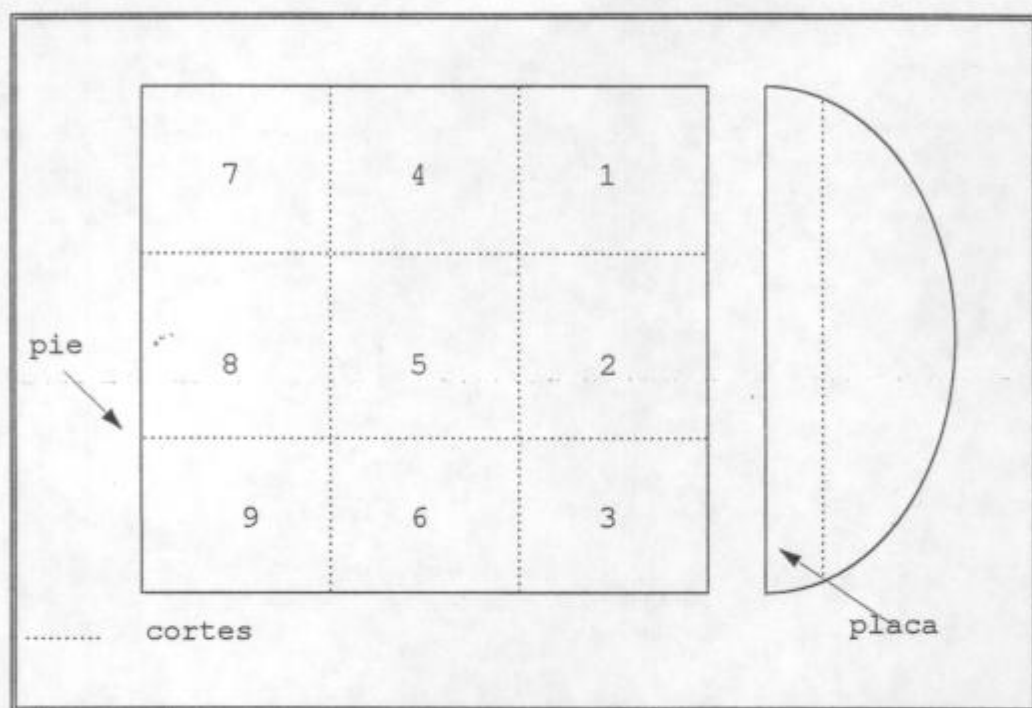


Fig. IV-5: Cortes de muestras en el lingote C.

2. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Los resultados se presentan en las tablas IV-3 a IV-8. Además, se incluye la composición química de los lingotes industriales 7-92 y 7-93, tablas IV-1 y IV-2, tomados de los certificados de recepción [37], [38]; estos datos son necesarios para un posterior análisis.

TABLA IV-1: Contenido de aleantes e impurezas en el Lingote 7-92 [37].

ELEMENTO	CABEZA	MEDIO	PIE	PROMEDIO
ALEANTES				
Sn %	1,50	1,40	1,40	1,43
Fe %	0,22	0,21	0,22	0,22
Cr %	0,11	0,10	0,10	0,10
Cr+Fe %	0,33	0,31	0,32	0,32
O %	0,118	0,117	0,116	0,117
IMPUREZAS				
Al [ppm]	<50	<50	<50	<50
Pb [ppm]	<50	<50	<50	<50
Cd [ppm]	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
B [ppm]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cl [ppm]	<5	<5	<5	<5
Co [ppm]	<20	<20	<20	<20
Hf [ppm]	<70	<70	<70	<70
C [ppm]	88	80	80	83
Cu [ppm]	<40	<40	<40	<40
Mn [ppm]	<20	<20	<20	<20
Mo [ppm]	<20	<20	<20	<20
Ni [ppm]	33	33	33	33
Nb [ppm]	<100	<100	<100	<100
Si [ppm]	<50	<50	<50	<50
N [ppm]	29	27	24	26,7
Ti [ppm]	<50	<50	<50	<50
V [ppm]	<30	<30	<30	<30
H [ppm]	5	9	7	7
Ta [ppm]	<200	<200	<200	<200
W [ppm]	<50	<50	<50	<50
U [ppm]	<1	<1	<1	<1

TABLA IV-2 : Contenido de aleantes e impurezas en el lingote 7-93 [38].

ELEMENTO	CABEZA	MEDIO	PIE	PROMEDIO
ALEANTES				
Sn%	1,38	1,43	1,44	1,42
Fe%	0,20	0,19	0,20	0,20
Cr%	0,12	0,13	0,13	0,13
Cr+Fe%	0,32	0,32	0,33	0,33
O[ppm]	1410	1460	1530	1470
IMPUREZAS				
Al [ppm]	<50	<50	<50	<50
Pb [ppm]	<50	<50	<50	<50
Cd [ppm]	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
B [ppm]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cl [ppm]	<20	<20	<20	<20
Co [ppm]	<20	<20	<20	<20
Hf [ppm]	<70	<70	<70	<70
C [ppm]	49	51	45	48
Cu [ppm]	<30	<30	<30	<30
Mn [ppm]	<20	<20	<20	<20
Mo [ppm]	<10	<10	<10	<10
Ni [ppm]	<40	<40	<40	<40
Nb [ppm]	<100	<100	<100	<100
Si [ppm]	<50	<50	<50	<50
N [ppm]	32	32	33	32
Ti [ppm]	<50	<50	<50	<50
V [ppm]	<50	<50	<50	<50
H [ppm]	6	5	5	5
Ta [ppm]	<200	<200	<200	<200
W [ppm]	<100	<100	<100	<100
U [ppm]	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5

TABLA IV-3 : Contenido de Oxígeno y Nitrógeno en virutas provenientes de un barrote correspondiente al lingote 7-92.

MUESTRA	ELEMENTO.	
	O [ppm]	N [ppm]
Vir.1	1850	51
Vir.2	1630	52
Vir.3	1560	53
CONC. PROMEDIO	1680	52

Ensayo realizado en el equipo Leco TC-36 a tres muestras tomadas de los 20Kg. de viruta con capa de óxido acondicionada. Altura aproximada 10mm.

TABLA IV-4 : Contenido de Oxígeno y Nitrógeno en virutas procedentes de un barrote correspondiente al lingote 7-93.

MUESTRA	ELEMENTO	
	O [ppm]	N [ppm]
Vir.4	1960	30
Vir.5	1920	39
Vir.6	1730	49
Vir.7	1920	48
Vir.8	2100	53
CONC. PROMEDIO.	1926	44

Ensayos realizados en equipo Leco TC-36 a 5 muestras tomadas de 40kg de virutas con capa de óxido y acondicionadas. Altura aproximada 8mm.

TABLA IV-5: Contenido de Oxígeno estimado en las virutas.

MATERIAL	O[ppm]
Vir.(7-92)	1620
Vir.(7-93)	2040

Entre paréntesis se indica el lingote de origen.

TABLA IV-6: Resultados de contenidos de aleantes e impurezas del lingote A, muestra 1.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN
	1
ALEANTES	
Sn %	1,5
Fe %	0,21
Cr %	0,10
Cr+Fe %	0,31
O [ppm]	2091
IMPUREZAS	
Al [ppm]	<50
Pb [ppm]	<50
B [ppm]	<0,5
Cl [ppm]	<20
Co [ppm]	<20
Hf [ppm]	<80
C [ppm]	110
Cu [ppm]	<40
Mn [ppm]	<20
Mo [ppm]	<20
Ni [ppm]	<40
Nb [ppm]	<100
Si [ppm]	<50
N [ppm]	100
Ti [ppm]	<30
V [ppm]	<30
H [ppm]	17,5
Ta [ppm]	<200
W [ppm]	<20

TABLA IV-7: Resultados de los contenidos de Oxígeno y Nitrógeno del lingote A en las muestras 2, 3 y 4.

MUESTRAS-Nº MEDICIÓN	ELEMENTO	
	O [ppm]	N [ppm]
4-M1	2940	132
4-M2	2940	113
3-M1	2220	87
3-M2	2270	103
2-M1	1830	60
2-M2	1840	56

TABLA IV-8: Resultados de los contenidos de aleantes e impurezas en el lingote B.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN			
	1	2	3	PROMEDIO
ALEANTES				
Sn %	1,52	1,52	1,46	1,50
Fe %	0,22	0,23	0,32	0,26
Cr %	0,11	0,11	0,10	0,106
Cr+Fe %	0,33	0,34	0,42	0,366
O [ppm]*	2257	2842	2670	2590
IMPUREZAS				
Al [ppm]	<50	<50	<50	<50
Pb [ppm]	<50	<50	<50	<50
B [ppm]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cl [ppm]	<20	<20	<20	<20
Co [ppm]	<20	<20	<20	<20
Hf [ppm]	<80	<80	<80	<80
C [ppm]	136	126	145	136
Cu [ppm]	<40	<40	<40	<40
Mn [ppm]	<20	<20	<20	<20
Mo [ppm]	<20	<20	<20	<20
Ni [ppm]	<40	<40	<40	<40
Nb [ppm]	<100	<100	<100	<100
Si [ppm]	<50	<50	<50	<50
N [ppm]	49	47	42	46
Ti [ppm]	<30	<30	<30	<30
V [ppm]	<20	<20	<20	<20
H [ppm]	7	8	21	12
Ta [ppm]	<200	<200	<200	<200
W [ppm]	<20	<20	<20	<20

Ensayos realizados a tres muestras tomadas del lingote B (refundido de viruta, procedente del L 7-92, con agregado de óxido recuperado). *Valores medios correspondientes a la repetición de cuatro determinaciones.

TABLA IV-9 : Resultados de los contenidos de aleantes e impurezas en el lingote C.

ELEM.	CONCENTRACIÓN								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ALEANTES									
Sn %	1,42	1,40	1,43	1,40	1,50	1,43	1,50	1,52	1,38
Fe %	0,16	0,19	0,20	0,20	0,20	0,19	0,28	0,28	0,19
Cr %	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Cr+Fe %	0,25	0,28	0,29	0,29	0,30	0,29	0,38	0,38	0,29
O [ppm]	3280	3200	3300	3450	3320	3020	3360	3100	3870
IMPUREZAS									
Al [ppm]	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Pb [ppm]	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
B [ppm]	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cl [ppm]	27	28	29	30	28	29	32	28	27
Co [ppm]	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Hf [ppm]	<77	<77	<77	<77	<77	<77	<77	<77	<77
C [ppm]	129	96	125	130	156	140	105	101	98
Cu [ppm]	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Mn [ppm]	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Mo [ppm]	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Ni [ppm]	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nb [ppm]	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Si [ppm]	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
N [ppm]	310	250	330	360	370	180	310	160	430
Ti [ppm]	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
V [ppm]	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
H [ppm]	7	5	119	10	10	6	147	63	135
Ta [ppm]	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200	<200
W [ppm]	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25

Ensayos realizados a 9 muestras tomadas del lingote C. El lingote es refundido de viruta con capa de óxido procedente del lingote 7-93.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Con el objeto de evaluar los resultados de cada lingote de planta piloto en primer término se separarán los efectos que provoca la fusión de virutas acondicionadas de los generados por las fallas ocurridas durante la fundición y posteriormente se evaluarán los resultados en conjunto.

Como en la fundición del lingote A hubo pérdida de vacío los contenidos de Oxígeno y Nitrógeno merecen un análisis para determinar si el lingote se contaminó o no.

El contenido de Oxígeno medido en la muestra 1 del lingote A, tabla IV-6, es superior a los medidos en las virutas, tabla IV-3, y a los estimados según la forma de cálculo descrita en el anexo II, tabla IV-5. Por otra parte, la concentración de Nitrógeno en la misma muestra 1, tabla IV-6, es muy superior a la del material de origen y al determinado en las virutas. Sin embargo, de acuerdo a lo medido en las muestras 2, 3 y 4, tabla IV-7, los contenidos de Oxígeno y los de Nitrógeno decrecen a medida que las muestras se acercan al interior del material. Por ejemplo el contenido de Nitrógeno crece desde 58ppm, en el interior, hasta 122ppm en la superficie e igual comportamiento se observa en el Oxígeno. Esto es una evidencia de que hubo contaminación por Oxígeno y Nitrógeno proveniente de la difusión de dichos elementos en el interior del lingote por pérdida de vacío en la cámara de fundición.

Por dichas razones se considera que el contenido de Oxígeno y el de Nitrógeno representativos de la fusión de las virutas en el lingote A es el determinado en el interior del lingote, posición 2 de la fig IV-3. Por lo tanto los valores de Oxígeno y Nitrógeno de la tabla IV-6 serán reemplazados por 1850ppm y 60ppm, tabla IV-7, respectivamente para que la tabla IV-6 sea representativa de la composición del lingote A sin contaminación por fusión.

La fundición del lingote B fue completa y sin fallas de vacío por lo que los valores de Oxígeno y Nitrógeno son los esperados para este caso. Sin embargo, se debe tener en cuenta que una aleación de Hierro fue utilizada como placa de arranque de fundición y esta es la razón por la cual los valores de concentración de Hierro, tabla IV-8, en la probeta 3 (pie del lingote) es superior en 0,1% respecto de la del lingote de origen. Se debe aclarar que en la práctica industrial se emplea placa de arranque de Circonio para evitar este tipo de contaminación [29].

Finalmente, los resultados que serán usados para el análisis final serán los de la tabla IV-8 con excepción del contenido de Hierro de la probeta 3.

En la fundición del lingote C hubo fallas de vacío e ingreso de agua. Por lo tanto, los contenidos de Oxígeno, Nitrógeno, Hidrógeno y Cloro deben ser analizados para determinar si el lingote se contaminó por efecto de dichas fallas.

El contenido de Oxígeno es muy superior, tabla IV-9, al determinado en las virutas, tabla IV-4. De acuerdo a cálculos estimativos se esperaba 2040ppm, tabla IV-5, sin embargo se observa un valor superior a 3000ppm en todas las probetas. Por otra parte, el contenido de Nitrógeno varía entre 160ppm y 430ppm, tabla IV-9, siendo estos superiores a los determinados en las virutas de partida, tabla IV-4. El hecho de que tanto el contenido de Oxígeno como el de Nitrógeno sean mayores a los esperados en todas las probetas indicaría que el ingreso de aire por pérdida de vacío ocurrió durante toda la fundición.

Los resultados de concentración de Hidrógeno son variables, tabla IV-9, se extienden desde 5 a 147ppm. La distribución de estos valores en el interior del lingote no muestra una tendencia determinada. El contenido de Cloro es superior al del lingote de origen y es uniforme en todas las probetas. Como en los lingotes A y B no se observan estos valores en Cloro e Hidrógeno es factible que los contenidos de éstos elementos se deban al ingreso de agua en la fundición.

Finalmente, como la contaminación por Oxígeno y Nitrógeno es volumétrica, no es factible aplicar el método empleado en el lingote A para discriminar los efectos de la contaminación de los valores propios de este lingote. Tampoco es factible realizar dicha discriminación en el caso del Hidrógeno y Cloro. Por estas razones los valores de estos elementos en el lingote C no serán considerados como representativos de un lingote 100% de viruta.

Además de lo antes señalado, el lingote C presenta un contenido de Hierro, tabla IV-9, superior al lingote de origen, tabla IV-2, en las probetas 7 y 8 correspondientes al pie del lingote. Al igual que en el lingote B los altos valores de Hierro son atribuidos al contacto con una placa de arranque que contiene Hierro, dichos valores no serán considerados como contenidos típicos de este elemento en lingotes de refusión de virutas oxidadas.

En resumen, se emplearán en el análisis final todos los resultados correspondientes al lingote C de la tabla IV-9 con excepción de:

- a) los valores del contenido de Oxígeno de todas las muestras y del Hierro de las probetas 7 y 8 y
- b) los valores de Hidrógeno, Cloro y Nitrógeno del listado de impurezas.

Ya discriminados los efectos ocasionados por las fallas de fundición se analizarán cuáles son los contaminantes propios de las virutas y su magnitud.

De la comparación del contenido de las impurezas de los lingotes de origen, tabla IV-1 y IV-2, con la de cada uno de los lingotes de planta piloto, tablas IV-6, IV-8 y VI-9 corregidas, se determina que en estos últimos existe solamente un incremento en el contenido del Nitrógeno y del Carbono. El resto de las impurezas no varían.

De esta manera el análisis se centra en los aleantes (Estaño, Hierro, Cromo y Oxígeno) y las impurezas cuyos contenidos presentan cambios (Nitrógeno y Carbono) respecto del material de origen. Para ello se realizaron las tablas IV-10 y IV-11, donde se comparan los valores medios de los contenidos de dichos elementos en:

- a) los lingotes de origen,
- b) las virutas,
- c) los lingotes de planta piloto, y
- d) rangos de variación de cada elemento admitido por norma ASTM B350 para lingotes [6].

Es importante señalar que dicha norma no determina un valor para la concentración de Oxígeno. Por ello se toma el rango determinado en las normas ASTM B351 y B352 para semiterminados [7], [8].

TABLA IV-10: Evolución de valores medios corregidos de la concentración de aleantes e impurezas relevantes en los diferentes materiales y comparación con especificaciones.

ELEMENTO	LINGOTE 7-92	VIRUTA OXIDADA	LINGOTE A	LINGOTE B	RANGO DE ESPECIFICACIÓN
Sn %	1,45	-	1,50	1,50	1,20-1,70
Fe %	0,22	-	0,21	0,23	0,18-0,24
Cr %	0,10	-	0,10	0,11	0,07-0,13
Fe+Cr%	0,32	-	0,31	0,34	0,28-0,37
O [ppm]	1170	1680	1850	2590	900-1600
C [ppm]	83	203*	110	136	≤ 270
N [ppm]	27	52	60	46	≤ 65

* Valor máximo calculado sumando el contenido original y el valor medido por el método de control de limpieza en las virutas acondicionadas.

TABLA IV-11 : Evolución de valores medios corregidos de la concentración de aleantes e impurezas relevantes en los diferentes materiales y comparación con especificaciones.

ELEMENTO	LINGOTE 7-93	VIRUTA OXIDADA	LINGOTE C	RANGO DE ESPECIFICACIÓN
Sn %	1,42	-	1,44	1,20-1,70
Fe %	0,20	-	0,19	0,18-0,24
Cr %	0,13	-	0,09	0,07-0,13
Fe+Cr%	0,33	-	0,28	0,28-0,37
C [ppm]	48	168*	120	≤ 270

*Valor máximo calculado sumando el contenido original y el valor medido por el método de control de limpieza en las virutas acondicionadas.

Las diferencias entre los resultados de un mismo elemento en distintos productos se considerará significativa cuando sean mayores a las variaciones permitida en la tabla 2 de la norma ASTM B 350-93. Para facilitar la evaluación se transcriben los elemento de interés de dicha tabla y se calculan las variaciones permitidas y se las expresa en las unidades convenientes.

TABLA IV-12: Variaciones permisibles en el análisis de productos.[6]

ELEMENTO	VARIACIONES PERMITIDAS
ALEANTES	
Sn %	0,050
Fe %	0,020
Cr %	0,010
Fe+Cr %	0,020
O %	0,020
IMPUREZAS DE INTERÉS	
N [ppm]	13
C [ppm]	20
H [ppm]	5
Cl [ppm]	4
*Hf [ppm]	20

* Se incluye por las pequeñas diferencias observadas entre las tablas IV-1, IV-2 y las tablas IV-6, IV-8 y IV-9.

En la tabla IV-10 se observa que los contenidos de Estaño, Hierro, Cromo y Hierro + Cromo en los lingotes de planta piloto A y B difieren respecto del lingote de origen en valores inferiores o iguales a los máximos permitidos, tabla IV-12. Por esta razón las diferencias observadas entre dichos lingotes y el de origen no son significativas. En el caso del lingote C, tabla IV-11, puede hacerse la misma apreciación

excepto para el Cromo donde las diferencias observadas son significativas. Sin embargo el contenido de Cromo en el lingote C es menor al de origen lo que indica que el proceso seguido hasta la refusión de virutas no incrementó su concentración.

Los contenidos de Oxígeno, Nitrógeno y Carbono de las tablas IV-10 y IV-11 serán analizados en forma individual:

El contenido de Oxígeno del lingote original es 1170ppm, tabla VI-10, y las diferencias respecto de los otros materiales de la tabla son superiores a los 200ppm indicados en la tabla IV-12 para que la diferencia sea significativa. La diferencia de 750ppm entre el contenido de Oxígeno de los lingotes A y B es también significativa y esta es debida, obviamente, al agregado de óxido de Circonio en su fabricación. Por otra parte, con el criterio de la tabla IV-12 la diferencia observada entre los valores de las virutas oxidadas y del lingote A no es significativa.

En el caso del Nitrógeno se aprecia que la diferencia entre el contenido de las virutas oxidadas y el lingote de origen es de 25ppm, valor que es superior a los 13ppm que señala la tabla IV-12, por lo tanto dicha diferencia es significativa. Por otra parte, las diferencias entre los contenidos de las virutas oxidadas y los lingotes A y B no se consideran significativas, como así tampoco la diferencia entre los valores de los dos lingotes.

Para el caso del Carbono la diferencia entre el contenido del lingote original y el de los lingote A y B es superior a 27ppm. Dado que este valor es mayor al determinado por la tabla IV-12 las diferencias son significativas. En el lingote C también se aprecia una diferencia significativa respecto del contenido del lingote original, tabla IV-11.

Como los únicos incrementos significativos observados en los lingotes de refusión respecto de los de origen son los correspondientes al Oxígeno, Nitrógeno y Carbono se puede afirmar que las virutas están contaminadas sólo con Oxígeno y Nitrógeno y que luego del acondicionamiento una fracción de los restos de lubricante que se retiene en su superficie se incorpora al lingote e incrementa su contenido de Carbono.

Por otra parte, es importante señalar que, desde el punto de vista estadístico, es más representativo del total de la viruta los valores, de los contenido de aleantes e impurezas, obtenidos en un lingote de refusión de varios kilos de virutas que el valor medio de tres muestras de viruta de 150 mg cada una. Por lo tanto como no se observan diferencias

significativas entre las virutas y el lingote A se consideraría a este lingote como el representativo de la composición química de las virutas acondicionadas (de origen L. 7-92).

Se debe hacer notar que las normas ASTM requieren, justamente, que la medición de la composición química de un lote de esponja de Circonio se realice sobre un lingote obtenido por fusión de varios kilos de esponja [39].

Como los lingotes A y B fueron obtenidos de un solo lote de virutas generadas de un mismo lingote industrial, las medidas de la composición química en los lingotes refundidos se consideran como dos medidas representativas de un mismo lote de viruta. Por lo tanto, para el análisis del alcance de la contaminación se tomará el promedio de los valores de estos lingotes. Estos valores se los presenta en la tabla IV-13.

TABLA IV-13: Composición química del lote de virutas obtenidas por mecanizado de barrotos generados a partir del lingote 7-92.

ELEMENTO	LINGOTE 7-92	LINGOTE PROMEDIO*	DIFERENCIAS	RANGO DE ESPECIFICACIÓN
Sn %	1,45	1,50	+0,05	1,20-1,70
Fe %	0,22	0,22	0	0,18-0,24
Cr %	0,10	0,105	+0,005	0,07-0,13
Fe+Cr%	0,32	0,325	+0,005	0,28-0,37
O [ppm]	1170	1850**	+680	900-1600
C [ppm]	83	123	+40	≤ 270
N [ppm]	27	53	+26	≤ 65

* El promedio se realizó entre los valores de las tablas IV-10 de los lingotes A y B. ** Sólo se consideró el contenido del lingote A.

Respecto al grado de contaminación de las virutas acondicionadas se observa en la tabla IV-13 que el contenido de Oxígeno se incrementa en 680ppm y es mayor al límite superior determinado por norma ASTM. Por otra parte, el contenido de Nitrógeno es superior al del lingote de origen en 26ppm. Este incremento no es suficiente para superar el límite máximo del rango permitido.

El contenido de Carbono se ve incrementado en 40ppm, tabla IV-13, y en el caso del lingote C en 72ppm, tabla IV-12. A pesar de estos incrementos los contenidos de Carbono en dichos lingotes no son superiores al valor máximo permitido. Por otra parte, se debe señalar que el incremento observado de 40ppm a 72ppm respecto del lingote original es debido al

residuo del lubricante que queda en las virutas luego de la limpieza y que durante la fusión se incorpora al metal. Es importante destacar que estos resultados corroboran que el incremento estimado por el control de limpieza de 120ppm, tabla III-3, es una cota superior.

En resumen, de acuerdo a lo analizado, se confirma que las virutas acondicionadas generan lingotes cuya composición química difiere de la del lingote original en el contenido de Oxígeno, Nitrógeno y Carbono. Respecto del grado de contaminación de las virutas se puede afirmar que el incremento del contenido de Nitrógeno no es suficiente como para que en este caso supere el límite máximo fijado por norma. Tampoco el residual de lubricante de las virutas aporta una cantidad de Carbono suficiente para superar el límite máximo permitido. Sólo el Oxígeno supera el límite superior fijado por norma. Finalmente, se puede tomar la composición del lingote promedio, tabla IV-13, como la representativa de la composición química del lote de viruta de 10mm de ancho generada por mecanizado de barrotes del lingote 7-92.

4. RESUMEN DE RESULTADOS.

- Los únicos contaminantes en los lingotes de refusión, atribuidos a la viruta, son Oxígeno, Nitrógeno y Carbono.
- Pese al incremento del contenido de Carbono, su valor no supera el especificado. Dicho incremento es inferior al estimado por el control de limpieza.
- El incremento del contenido de Nitrógeno en las virutas no lleva a superar, en el lingote de refusión, el límite superior del rango de variación permitido.
- El Oxígeno es el único contaminante cuyo contenido final en los lingotes de refusión estudiados supera el valor máximo permitido.
- En todos los lingotes la concentración de los aleantes no presentan variación, por contaminación de la viruta.
- El control de limpieza empleado es adecuado para estimar si la reducción del contenido de lubricante en las virutas acondicionadas es suficiente.

Sección 2: OBSERVACIÓN METALOGRAFICA.

1. EXPERIENCIA.

El estudio de la estructura de solidificación de los lingotes y la búsqueda de partículas de óxido no disueltas, se realizó en el lingote B. Se eligió dicho lingote porque fue el único que completó el proceso de fusión y además es el que tiene mayor posibilidad de presentar inhomogeneidades estructurales debido al agregado adicional de óxido de Circonio.

Para realizar la observación metalográfica el lingote fue cortado por un plano perpendicular a la base de forma tal de observar su estructura en el sentido axial. Dicho plano de corte pasó a 1,5cm del centro de las bases, fig. IV-6.

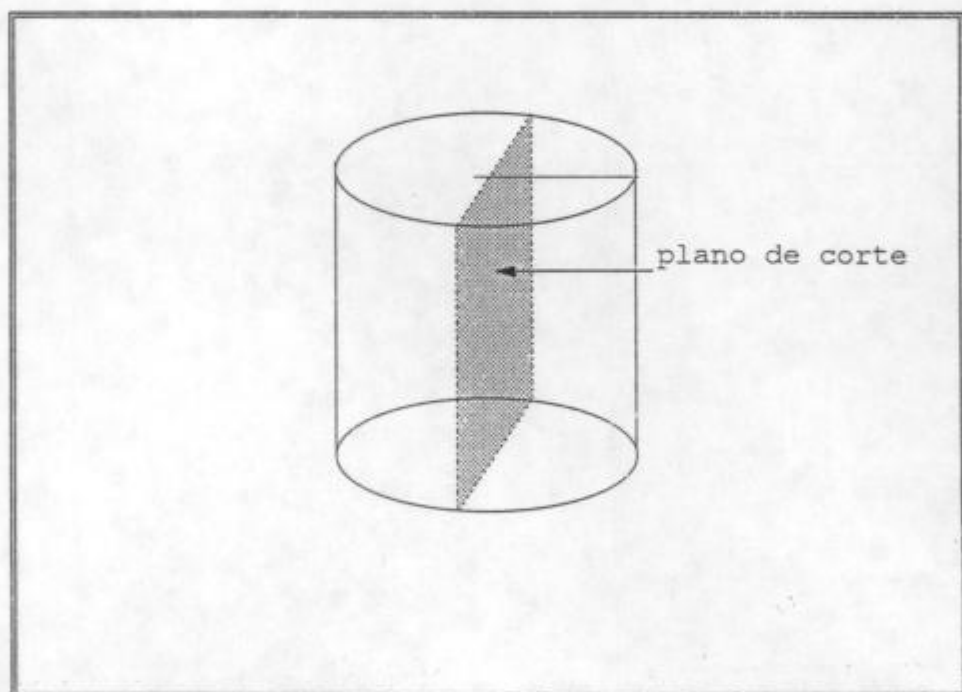


Fig. IV-6: Esquema del corte del lingote para observar estructura.

La superficie fue pulida con papeles de carburo de Silicio desde el número 120 hasta el 2400, luego fue atacada con una solución de agua (50%), ácido nítrico(47%) y fluorhídrico (3%), y finalmente anodizada electrolíticamente en una solución de ácido sulfúrico y agua.

La probeta fue observada en toda su superficie a ojo desnudo, con lupa y con microscopio óptico empleando los objetivos 4X, 16X, 32X y el ocular de 6,3X. Algunos detalles fueron observados con un objetivo de 45X.

La macroestructura fue fotografiada en escala 1 a 1 y también se fotografiaron distintos puntos representativos de la microestructura. Con el fin de identificar dichos puntos se trazó por el centro de la superficie observada una recta en sentido longitudinal. La misma fue numerada de 1 a 11 cada un centímetro, fig. IV-7.

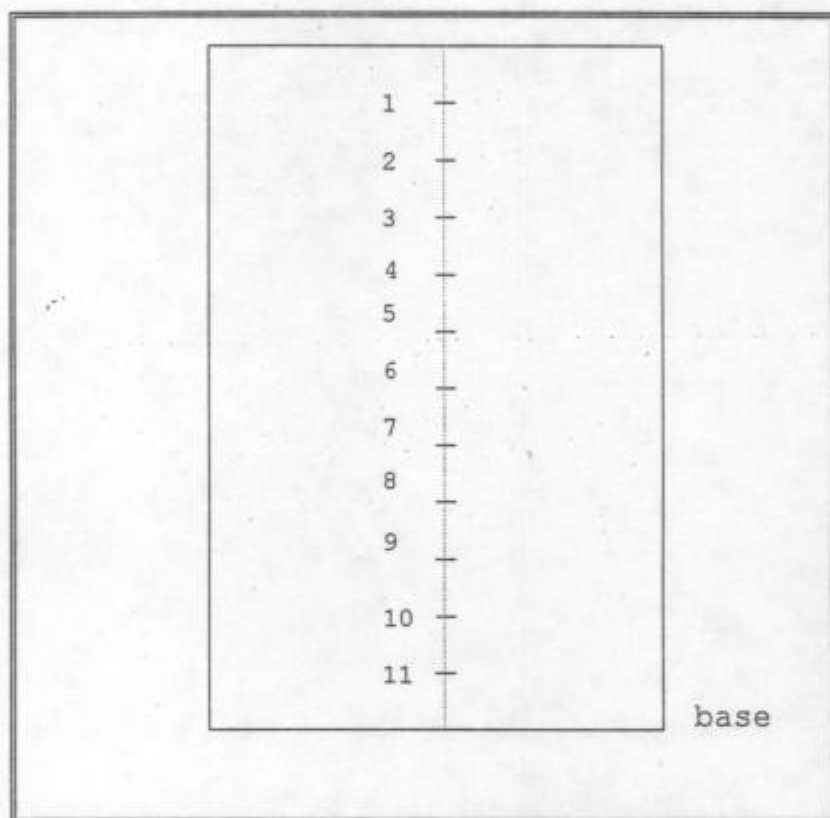


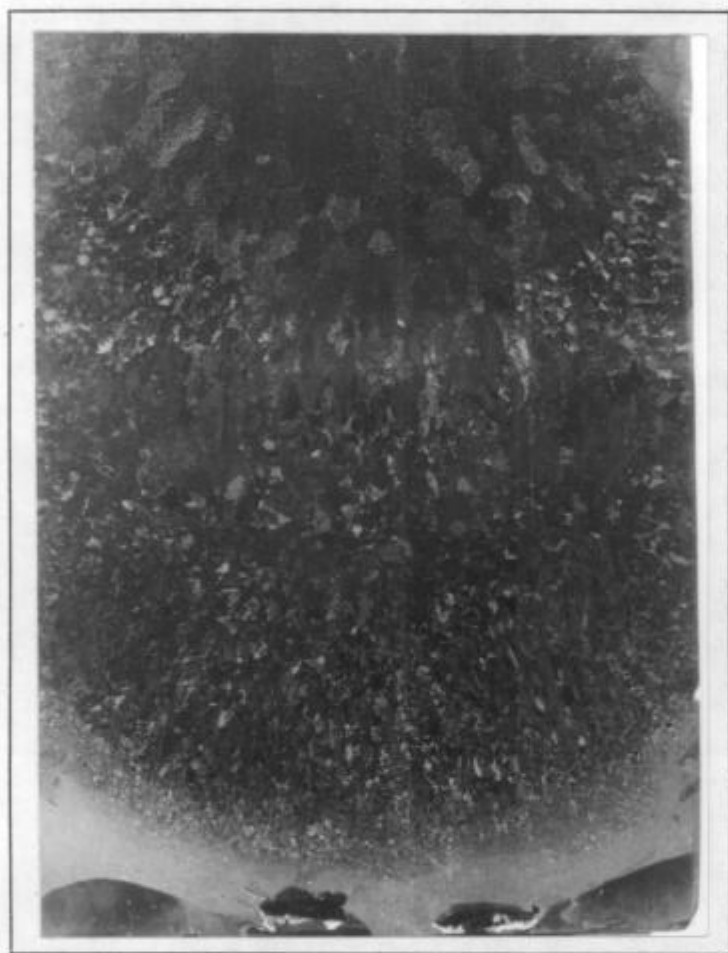
FIG. IV-7: Ubicación de puntos fotografiados.

Previo a la búsqueda de partículas de óxido con microscopio óptico se caracterizó metalográficamente las partículas de óxido de Circonio que componen el polvo agregado al lingote y se midió su tamaño. La caracterización metalográfica de las partículas de óxido se realizó incluyendo el polvo de óxido acondicionado en resina epoxi. Luego se pulió manualmente con los mismos papeles antes descriptos y se lo observó en microscopio óptico con y sin luz polarizada. Además se contó con la experiencia y conocimientos adquiridos en trabajos previos [31], [40].

La determinación del tamaño de partícula del óxido se realizó con el sistema de medición de un microdurómetro marca Shimadzu midiendo las distancias entre puntos opuestos de las partículas incluidas.

2. RESULTADOS.

De la observación a ojo desnudo se determinaron las distintas zonas de la macroestructura del lingote B, microg. IV-1. La zona de inicio de fundición, la de estado estacionario y la del final de fundición.

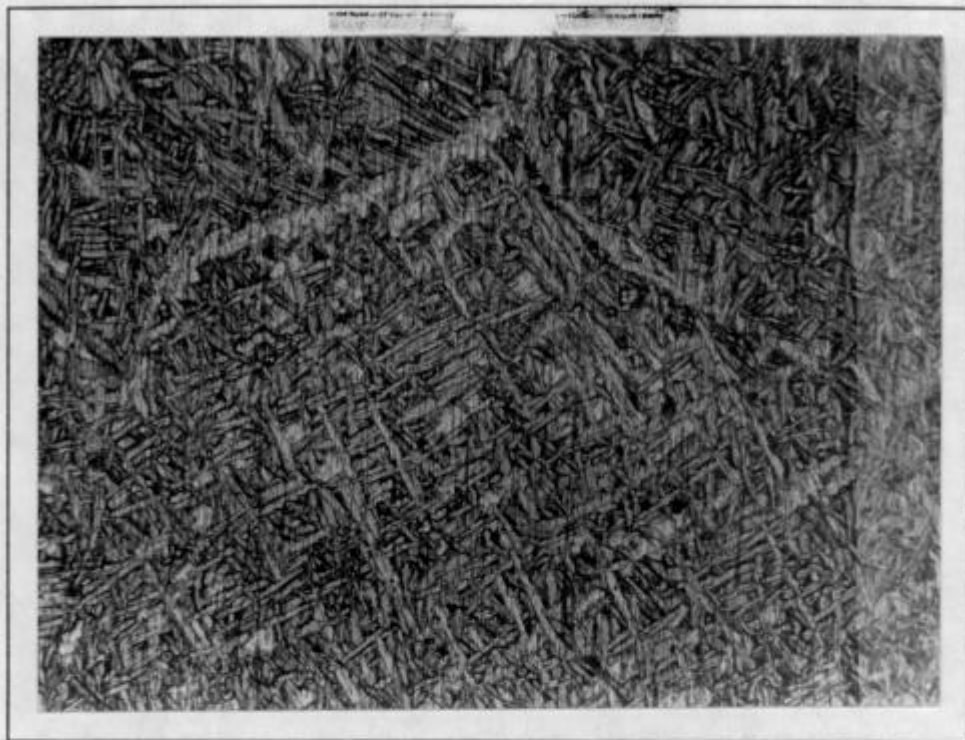


MICROG. IV-1: Muestra la macroestructura del lingote B, con un aumento de 1X.

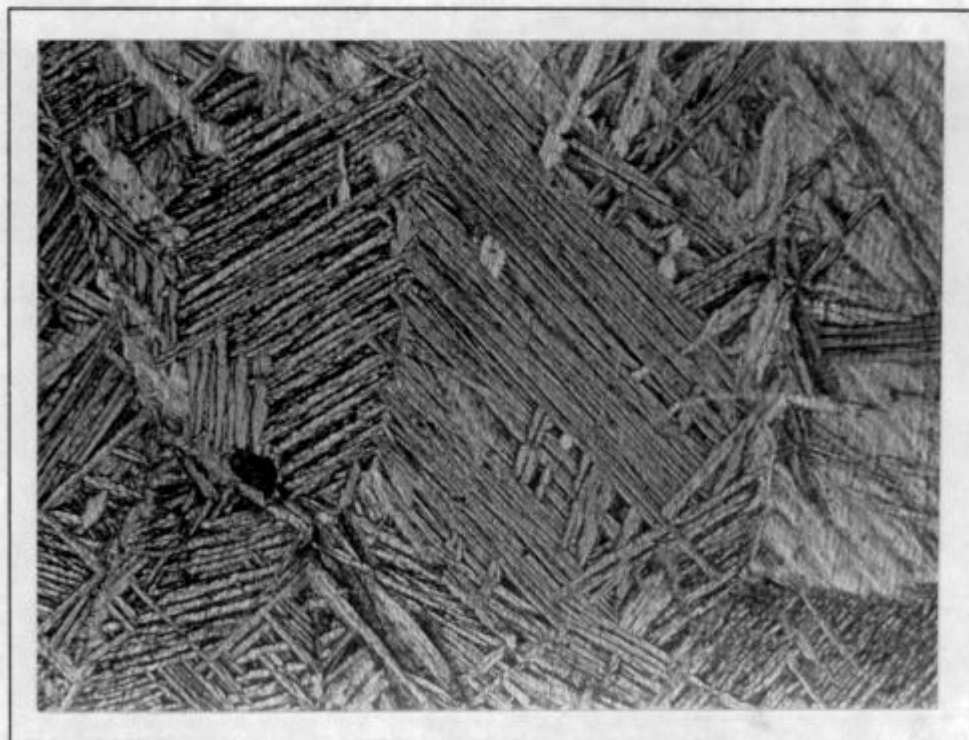
La inspección con lupa (4X) de toda la superficie no permitió detectar inhomogeneidades estructurales salvo poros típicos de un material fundido. Esta observación también permitió distinguir la estructura Widmanstätten dentro de los granos previos β .

En la observación con microscopio óptico las únicas inhomogeneidades que se distinguieron fueron nuevamente poros, microg. IV-7, de aproximadamente $45\mu\text{m}$. Con los objetivos empleados se pudo determinar las distintas distribuciones y tamaños de las placas de la estructura Widmanstätten a lo largo del lingote. En las micrografías IV-2 a IV-6 se muestra las microestructuras representativas de las distintas zonas.

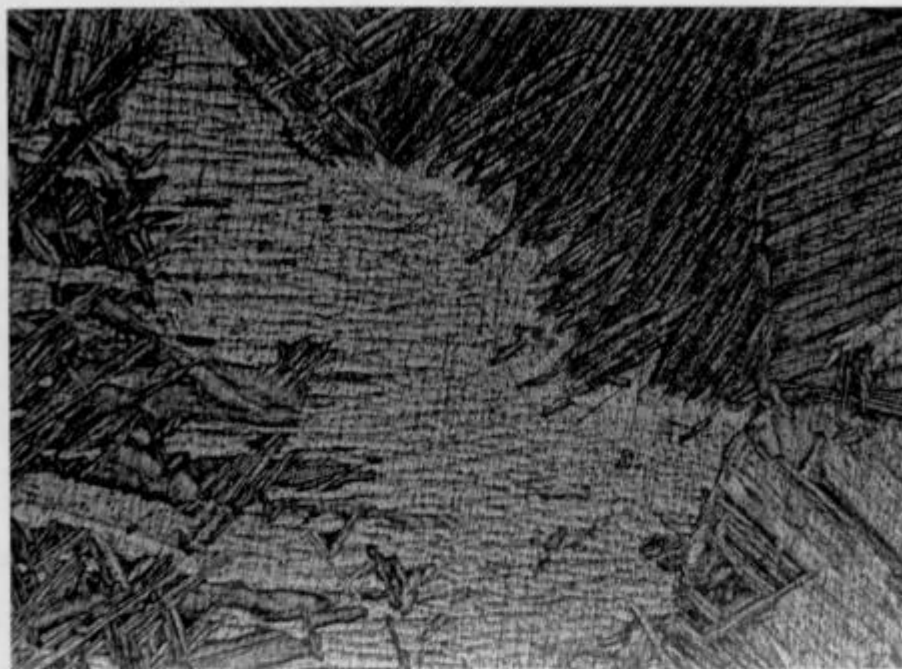
Por otra parte, en toda la estructura se observaron los precipitados de segunda fase en los bordes de las placas Widmanstätten, microg. IV-7.



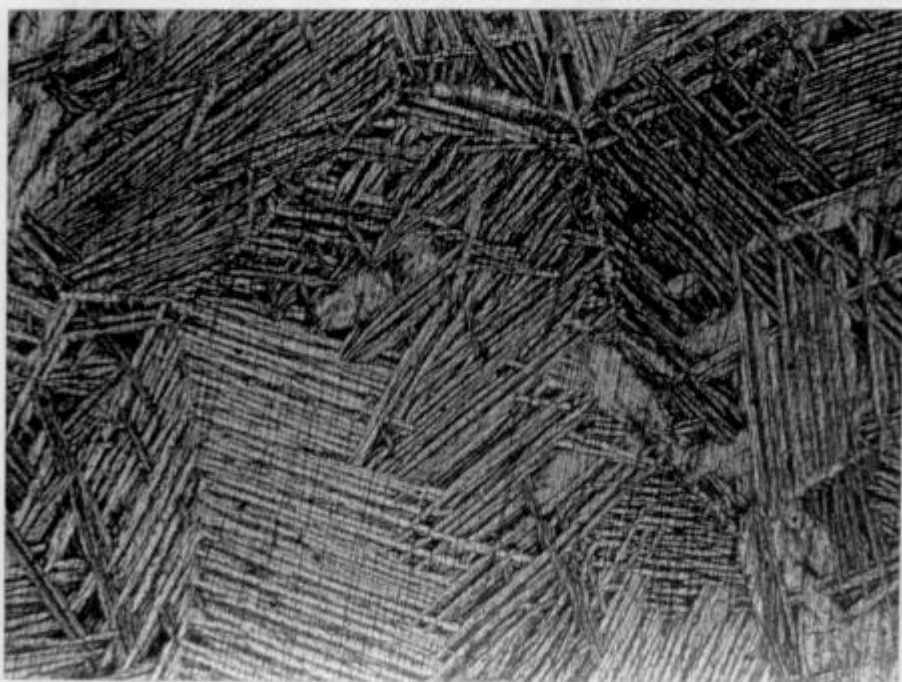
MICROG. IV-2: Microestructura de la zona del punto 2, magnificación de 35X.



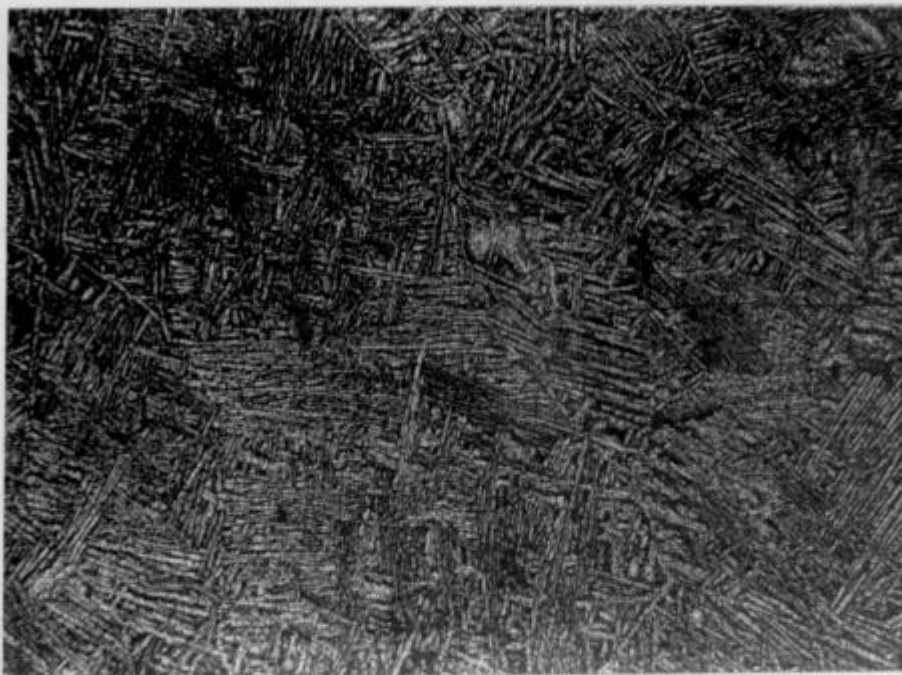
MICROG. IV-3: Se observa la microestructura en el punto 5 (zona de granos columnares β). Magnificación 35X.



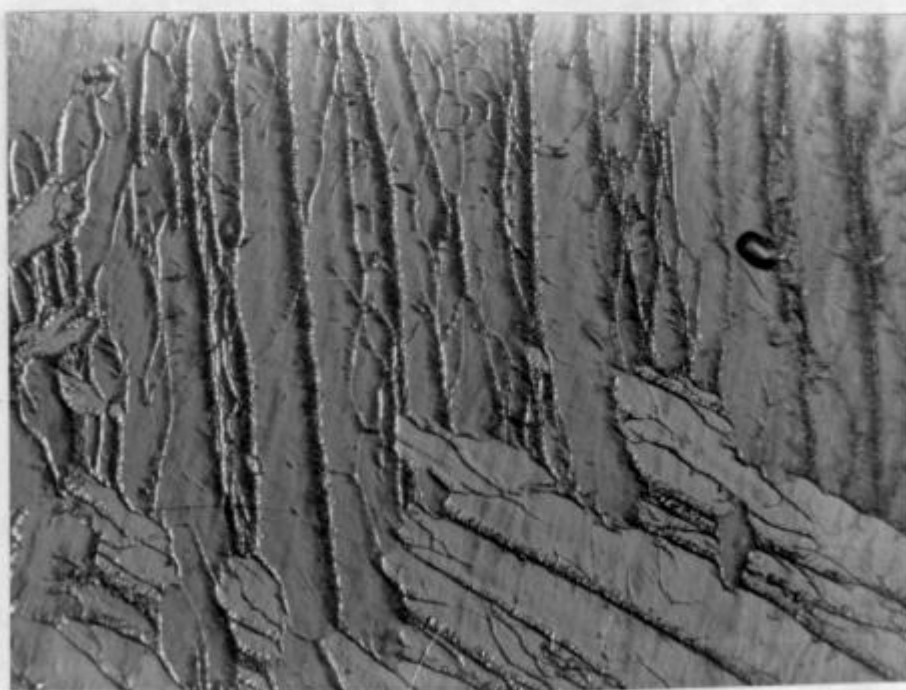
MICROG. IV-4: Estructura que se observa en el centro del lingote (punto 6). Magnificación de 35X.



MICROG. IV-5: Estructura que se observa en el punto 8. Magnificación 35X.



MICROG. IV-6: Estructura del punto 10. Magnificación 35X.



MICROG. IV-7: La zona fotografiada es representativa de toda la superficie. Se observan los precipitados en los bordes de la placas. Magnificación 130X.

De la observación realizada sobre las partículas de óxido se determinó que el óxido de Circonio observado con microscopio óptico se lo distingue de color gris cuando está en foco y de color rosado brillante cuando no lo está. Las medidas realizadas sobre las partícula del óxido indican que su tamaño varía entre 20 y 70 μ m.

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

A partir de las observaciones realizadas se describirá por un lado la macroestructura y la microestructura que presenta el lingote B y por otro se analizará la posibilidad de determinar la presencia de partículas de óxido no disueltas.

3.1. MACROESTRUCTURA.

La zona de inicio de fundición se encuentra en la base del lingote, microg. IV-1, y se extiende por el centro hasta el punto 11 y por los lados hasta el 9. Está formada por granos equiaxiales y pequeños.

La zona de estado estacionario se encuentra en el centro del lingote, microg. IV-1, formada por granos alargados y crecidos en la dirección de máxima extracción calórica. En este caso el arco entre el electrodo y la pileta líquida es una fuente de calor, mientras que la extracción del mismo se realiza a través de las paredes y la base de la lingotera. De esta manera, asimilando la pileta líquida a un casquete esférico con centro en el electrodo, la dirección de extracción calórica es radial.

La zona de finalización de la fundición es reducida y se encuentra en la cabeza del lingote. Ocupa la región comprendida por el extremo superior del lingote y por una curva imaginaria semejante a una parábola de vértice en el punto 4 aproximadamente. Está formada por granos poligonales de mayor tamaño que los de la zona de inicio, microg. IV-1. Es razonable encontrar este tipo de grano en esta zona debido a que al terminar la fusión se elimina la fuente de calor y la extracción de calor también se realiza por este extremo. Por otra parte, se debe señalar que en esta zona se encuentra el rechupe pero debido a que el plano de corte de la superficie inspeccionada no pasó por el centro del lingote no se lo observó. De acuerdo a lo observado en la superficie cuyo plano de corte pasó por el centro, el rechupe tiene un aspecto semejante al de una elipse cuyo centro se ubica en el punto 2 siendo las distancias entre sus vértices de 15mm y 4mm.

3.2. MICROESTRUCTURA.

La estructura descripta anteriormente corresponde a la de los granos de la fase β desarrollada durante la solidificación. Con microscopio óptico se observan dentro de los granos previos β las placas α Widmanstätten, desarrollada durante la transformación $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha$, y las partículas de segunda fase en sus bordes.

En la zona inicio de fundición, de granos β previos pequeños y equiaxiales se distingue la presencia de placas α finas, cortas y entrecruzadas, microg. IV-6. Esta es una de las posibles formas que presenta la estructura Widmanstätten, llamada de placas entretejidas.

En la zona de estado estacionario, de granos β previos columnares, también se advierte la presencia de placas α pero éstas difieren de la zona antes descripta. Son de mayor ancho y largo y se encuentran formando grandes regiones de placas paralelas, microg. IV-3, 4 y 5. Esta morfología corresponde a otra forma posible que presenta la estructura Widmanstätten, llamada de placas paralelas.

En la zona de final de solidificación, de granos β previos grandes y equiaxiales, se repite la forma, tamaño y distribución de las placas presentes en la base del lingote, microg. IV-2.

La diferencia de ancho y largo de las placas de estructura Widmanstätten a lo largo del lingote es coincidente con el hecho que tanto al comenzar como al finalizar la fusión la velocidad de extracción calórica es mayor que durante el transcurso de la fusión.

En todo el lingote se observan las placas rodeadas de precipitados de segunda fase, como muestra la microg. IV-7.

3.3. DETECCIÓN METALOGRAFICA DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO.

Para la búsqueda de partículas de óxido no disueltas se fijó un tamaño mínimo de partícula de $10\mu\text{m}$ factible de ser identificada en forma segura a nivel de microscopio óptico. Para fijar este valor se tuvo en cuenta que con el objetivo 32X y ocular 6,3X, dimensiones de alrededor de $10\mu\text{m}$ son fácilmente observables como lo son los granos de una chapa recristalizada de ese tamaño de grano. Además, como se observó en las partículas de óxido incluidas en resina epoxi, el óxido es distinguible metalográficamente por su color gris cuando está en foco y rosado brillante cuando no lo está. Por otra parte, el óxido al ser observado con luz polarizada contrasta claramente con los tonos de azules de los granos del metal

anodizado. Otra característica que diferencia al óxido del metal atacado químicamente es el hecho que focaliza a distinta altura (está en sobrerrelieve) pues no es alterado por la solución ácida de ataque.

Por otra parte, para evaluar la factibilidad de detectar una partícula de óxido en la superficie observada se calculó la distancia entre partículas de óxido. El cálculo se hizo considerando que las mismas están distribuidas homogéneamente en todo el volumen del lingote, que sus tamaños varían entre 20 y 70µm y que el incremento promedio de contenido de Oxígeno en el lingote B, tabla IV-10, respecto del original es de aproximadamente 1400ppm. De acuerdo a dicho cálculo la distancia entre partículas de óxido de las dimensiones arriba indicadas varía entre 80µm y 300µm. Por lo tanto, si las partículas de óxido no se disolvieron totalmente durante la fusión es muy factible que puedan ser observadas en la superficie inspeccionada.

La inspección metalográfica de toda la superficie pulida del lingote B no permitió detectar partículas de un tamaño mínimo de 10µm que presenten las características metalográficas del óxido. Por lo tanto es razonable asumir que no existen partículas de óxido de estas dimensiones en el lingote estudiado.

3.4. ESTIMACIÓN DEL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN.

Para estimar el porcentaje de disolución del óxido durante la fusión, denominado D(%), se calculó cuál sería el tamaño final (L_F) de una partícula de óxido parcialmente disuelta para distintos porcentajes de disolución, teniendo en cuenta sus dimensiones iniciales (L_0). Estos cálculos se realizaron de acuerdo a la siguiente expresión:

$$D(\%) = 1 - (L_F/L_0)^3$$

ec. IV-1

Los resultados se muestran en la tabla VI-14 para dos tamaños iniciales extremos, 20 y 70µm.

TABLA IV-14: Tamaño de partícula final del óxido en función del porcentaje de disolución y del tamaño inicial.

L_0 [μm].	D (%)	L_F [μm]
70	0	70
	25	63
	50	55
	75	44
	85	35
	90	32
	95	25
	99	15
20	0	20
	25	18
	50	16
	75	13
	85	10

De acuerdo a estos resultados la disolución del óxido es de 85% para las partículas de $L_0 = 20\mu\text{m}$ cuando L_F alcanza el valor $L_F = 10\mu\text{m}$ y de más de 99% para los casos en que $L_0 = 70\mu\text{m}$ y $L_F = 10\mu\text{m}$

4. RESUMEN DE RESULTADOS.

- El lingote B presenta las tres zonas típicas de solidificación para el tipo de fundición que se estudió. La zona de inicio (β -equiaxial), la de estado estacionario (β -columnares) y la de final de fundición (β -equiaxial).
- La microestructura en las tres zonas es α -Widmanstätten con precipitados de segunda fase en bordes de grano.
- La microestructura Widmanstätten desarrollada en la zona de inicio y final de fundición es de placas entrecruzadas y en la de estado estacionario es de placas paralelas.
- Las únicas inhomogeneidades estructurales observadas son poros de un tamaño aproximado de $45\mu\text{m}$.
- En la superficie observada no se detectaron partículas de óxido mayores a $10\mu\text{m}$.

Sección 3: OBSERVACIÓN CON MICROSCOPIO ELECTRÓNICO.

1. EXPERIENCIA.

La búsqueda de partículas de óxido no disueltas también se realizó en probetas de tres zonas del lingote B. Las mismas fueron observadas en microscopio electrónico de barrido (MEB) y a la vez estudiadas con la técnica de análisis de rayos X dispersivo en energía (EDAX). En las mismas se buscó partículas de óxido no disueltas.

Las probetas fueron extraídas de una placa central del lingote. Una se cortó de manera tal que abarcara el rechupe (probeta 1), otra próxima al centro del lingote (probeta 2) y una tercera de la base (probeta 3), fig. IV-8. Estas zonas fueron elegidas por las siguientes razones:

- Rechupe: por ser la última porción líquida en solidificar es posible que partículas extrañas, (como óxido sin disolverse) hallan quedado en la interfaz líquido-sólido y se encuentren en esta zona.
- Zona central: por pertenecer a una zona que funde y solidifica en estado estacionario, es representativa de las características que presenta gran parte del lingote.
- Base: por ser la primera porción líquida que solidifica y hacerlo rápidamente, el tiempo de permanencia en estado líquido es menor al que tiene el resto del lingote. Por lo tanto el óxido tendrá menor posibilidad de disolverse.

Las probetas estudiadas fueron pulidas manualmente con papeles de carburo de Silicio al agua desde número 120 hasta 2400, y luego atacadas con una solución de ácido nítrico (47%), fluorhídrico (3%) y agua (50%). Las probetas fueron observadas en toda su superficie con MEB con aumentos de 800X y 1000X, las irregularidades halladas fueron analizadas con EDAX.

En la búsqueda se tuvo en cuenta que el óxido de Circonio es inalterado por la solución de ataque y que al observarlo con MEB se lo distingue por presentar un color más oscuro que el metal. Por lo tanto si alguna partícula de óxido queda en la superficie luego de la preparación metalográfica, se la observará en sobrerrelieve y de color más oscuro que el metal.

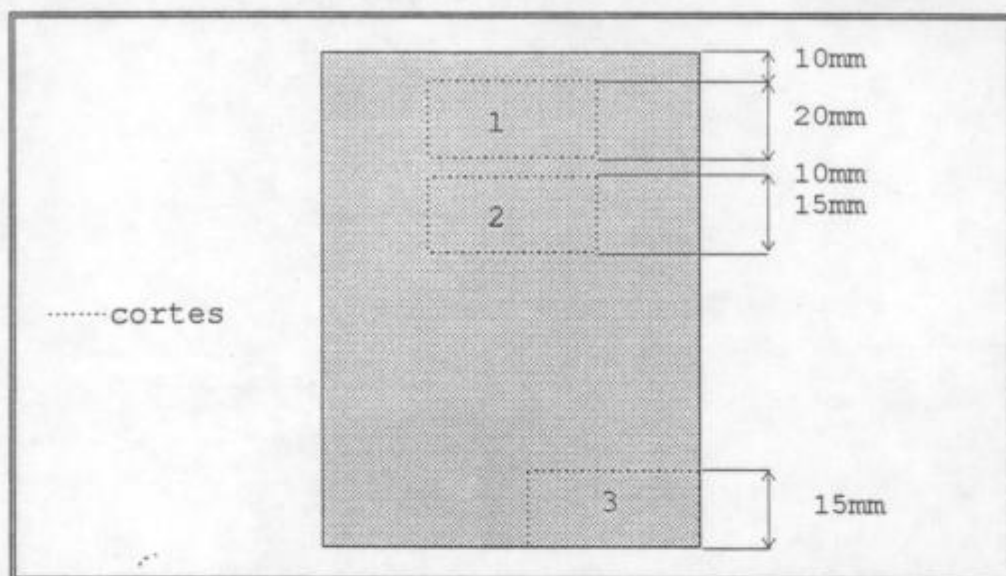


FIG. IV-8: Cortes de probetas de zonas críticas.

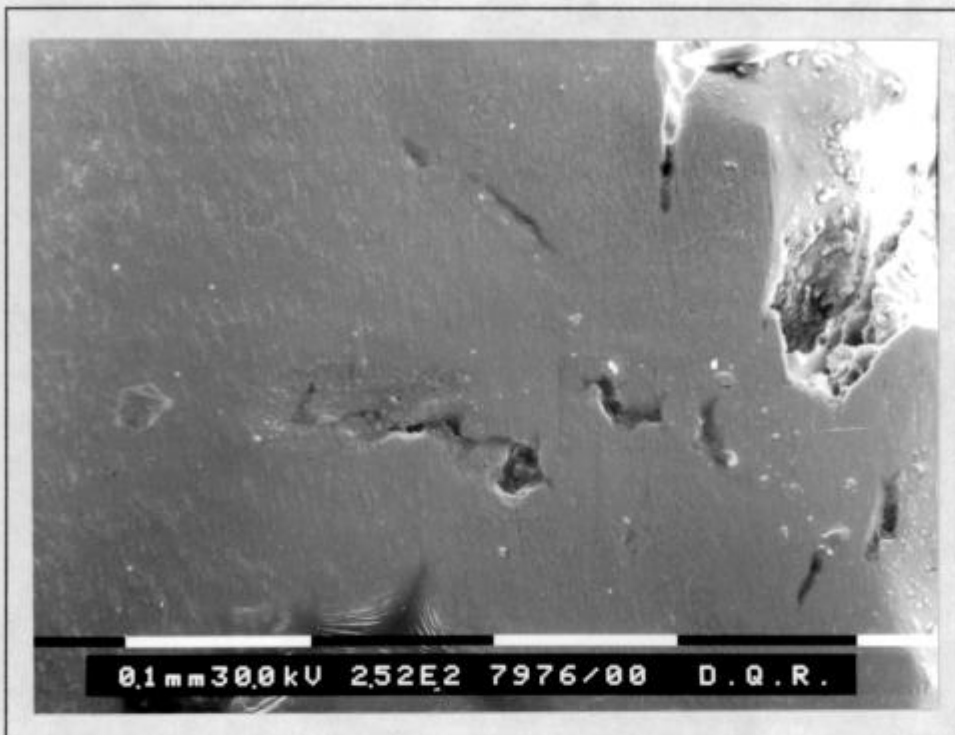
2. RESULTADOS.

En la probeta 1 sólo se observaron partículas alrededor del rechupe, microg. IV-8 y IV-9, cuyas características difieren de las del óxido y sus tamaños son de alrededor de 5 a $10\mu\text{m}$. Los resultados del análisis con EDAX se muestran en el espectro IV-1.

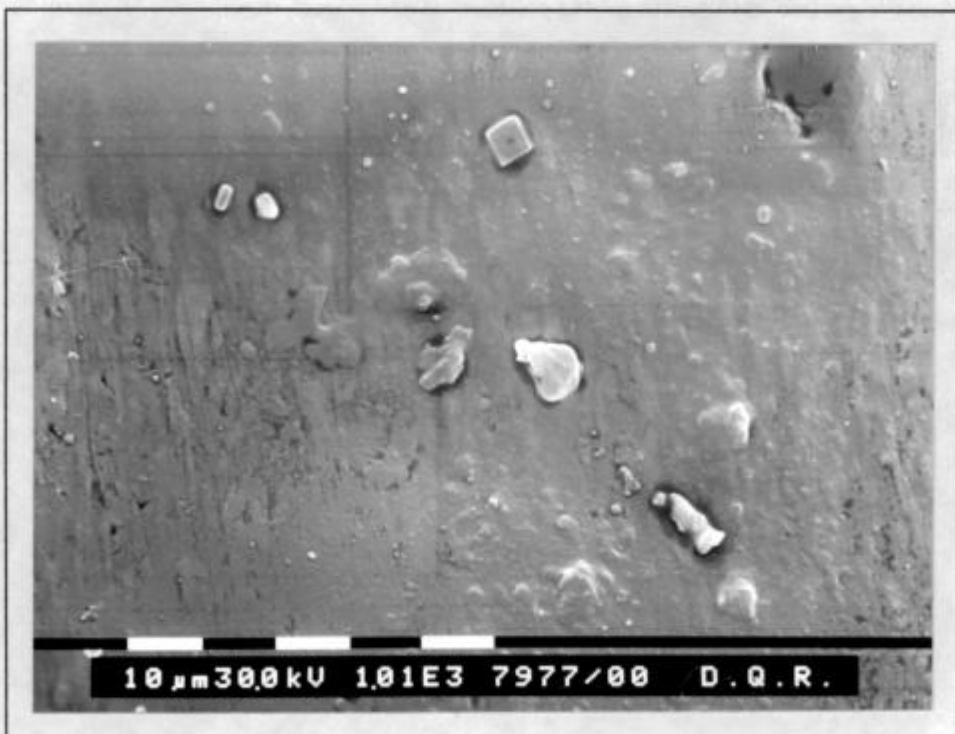
En la probeta 2 no se observaron partículas de las características del óxido.

En la probeta 3 se observó una estructura de placas en relieve rodeada de zonas en bajorrelieve, microg. IV-10, en esta última se advirtió la presencia de partículas en sobrerrelieve, microg. IV-11. Toda esta estructura fue analizada con EDAX, es decir las placas, la zona de bajorrelieve y las partículas. Los resultados obtenidos se muestran en los espec. IV-2 a IV-4.

En ninguna de las tres probetas se advirtió la presencia de partículas que presenten las característica del óxido de Circonio.



MICROG. IV-8: Probeta 1, se observa el rechupe en el ángulo superior derecho y en la zona cercana pequeñas partículas. Aumento 252X.



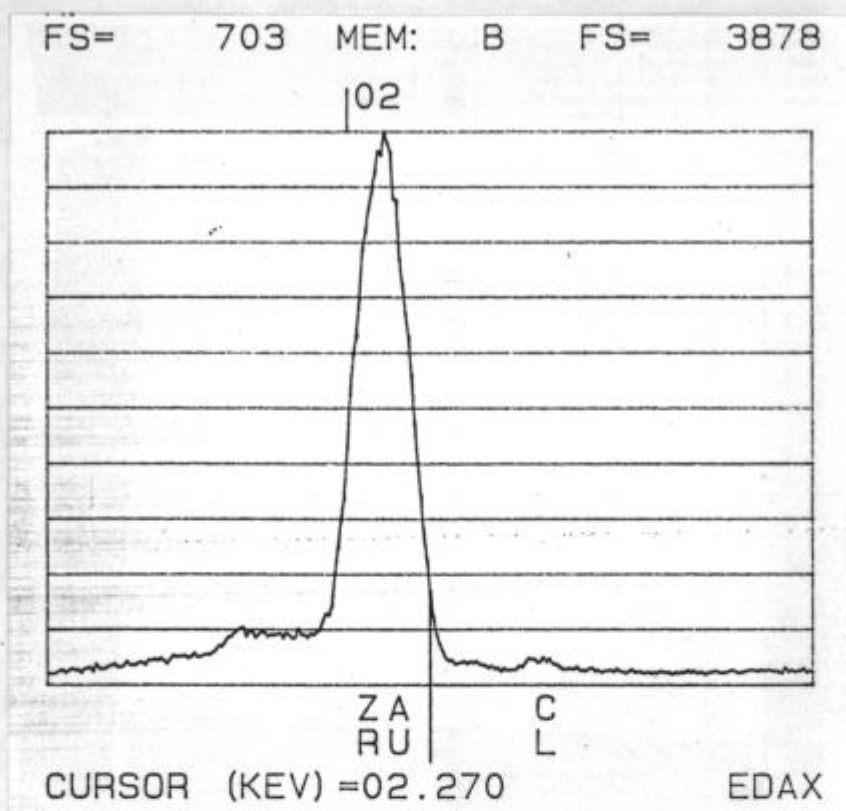
MICROG. IV-9: Ampliación de la microg. IV-8, con un aumento de 1000X. Se observan las partículas cercanas al rechupe.



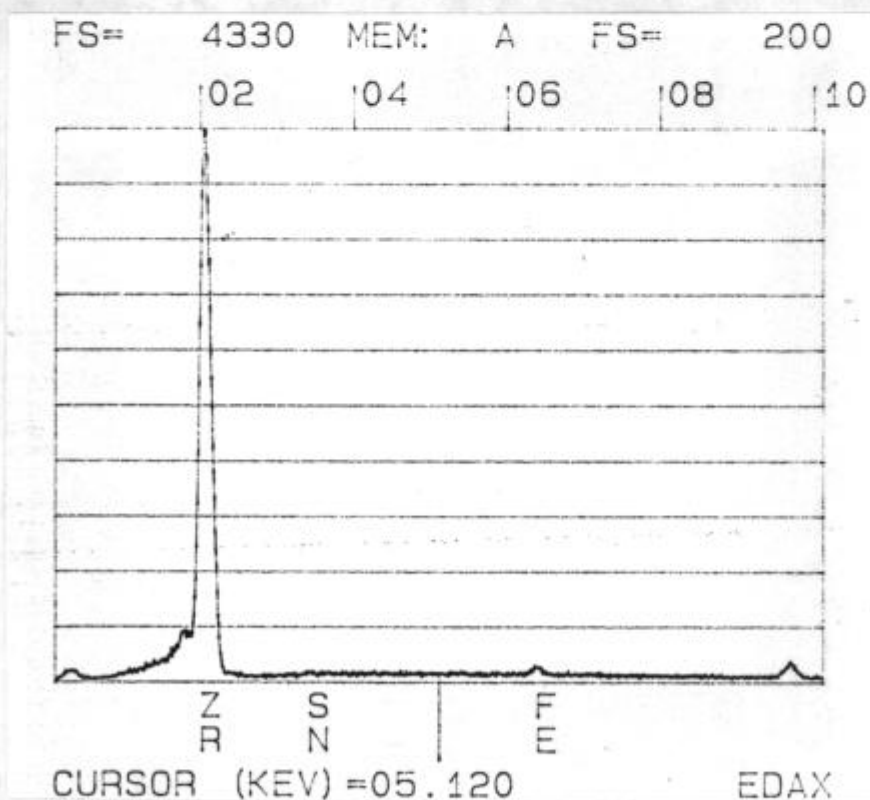
MICROG. IV-10: Probeta 3 extraída del pie de lingote. Se observan zonas en sobrerrelieve, bajorrelieve y pequeñas partículas en ésta última zona. Aumento 400X.



MICROG. IV-11: Con un aumento de 1500X se observa en detalle una zona en bajorrelieve con pequeñas partículas.



ESPEC. IV-1: Espectro correspondiente a una partícula en sobrerrelieve presente en la probeta 1.



ESPEC. IV-2: Espectro correspondiente a la zona de placas de la probeta 3.

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

De la inspección realizada sobre la probeta 1 se determinó que existen partículas en sobrerrelieve, sin embargo los espectros de las mismas, espec. IV-1, indican que las mismas contienen Cloro, por lo tanto dichas partículas observadas no son partículas de óxido.

Por otra parte, se debe señalar que si bien existen partículas que contienen Cloro la composición global de dicho elemento en el lingote B, tabla IV-8, no se encuentra fuera de especificación, tabla I-2. Desde el punto de vista de la recuperación es necesario un estudio más profundo para conocer el origen de estas partículas y determinar los efectos que provocan.

La probeta 3 presenta una estructura no observada en las probetas 1 y 2. En dicha estructura se advierte la presencia de partículas en sobrerrelieve cuyos tamaño son aproximadamente de $1\mu\text{m}$. De acuerdo a los espectros correspondientes a toda la estructura observada, espec. IV-2 a IV-4, se determina que tanto las placas, la zona de bajorrelieve como las partículas contienen Hierro. Por lo tanto las partículas observada no se tratan de óxido de Circonio.

La detección de Hierro en la probeta 3 coincide con los resultados de composición química, tabla IV-8 muestra 3, que indican que el contenido de Hierro en el pie es mayor al resto del lingote. Como se discutió en la sección 1 del presente capítulo el incremento de la concentración de Hierro se debe a contaminación por la placa de arranque utilizada.

4. RESUMEN DE RESULTADOS.

- En las probetas analizadas con MEB y EDAX no se detectan partículas de óxido.
- La probeta 3 se encuentra contaminada con Hierro.

Sección 4: MEDIDAS DE DUREZA BRINELL.

1. EXPERIENCIA.

Se realizaron medidas de dureza Brinell en lingote B y se compararon estos resultados con los de los lingotes 7-92 y 7-93.

En el ensayo Brinell una presión hidráulica fuerza a una bola de acero, de tamaño tipificado, a comprimirse contra el metal, dejando una huella circular. La carga a emplear depende del tamaño de la bola y de la dureza relativa del material ensayado. El valor numérico de la dureza Brinell es el cociente entre la carga aplicada en Kilogramo y el área de la huella producida en milímetros cuadrados. Para este cálculo se utiliza la medida del diámetro de la impronta [41].

El ensayo Brinell se realizó de acuerdo con la norma ASTM E 10, con el equipo King portable Brinell, con una bolilla de diámetro 10mm y una carga de 3000kg. Se midió en la superficie exterior y en una superficie del interior del lingote B.

En la superficie externa se tomaron medidas a lo largo de cuatro generatrices separadas a 90° y en cada una de ellas en dos posiciones, una en la cabeza (X) y otra en la base (Y); fig. IV-9. Para esto se mecanizó el lingote, a lo largo de las generatrices determinadas, obteniéndose una superficie plana y libre de defectos.

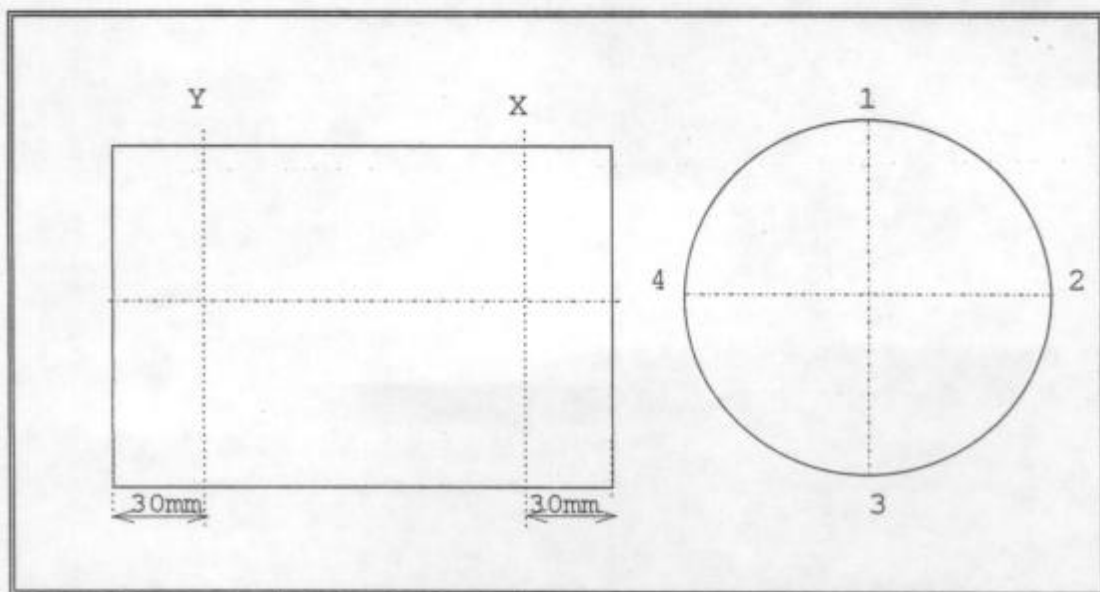


FIG. IV-9: Posición de las improntas en superficie exterior.

Para el ensayo en una superficie interior se cortó el lingote por un plano perpendicular a la base que pasa por el centro del mismo, dividiéndolo en dos partes iguales. Luego se mecanizó la cara plana de una mitad. Las medidas de dureza se tomaron en las intersecciones de los segmentos 1, 2 y 3 con los segmentos A, B, C y D, fig. IV-10.

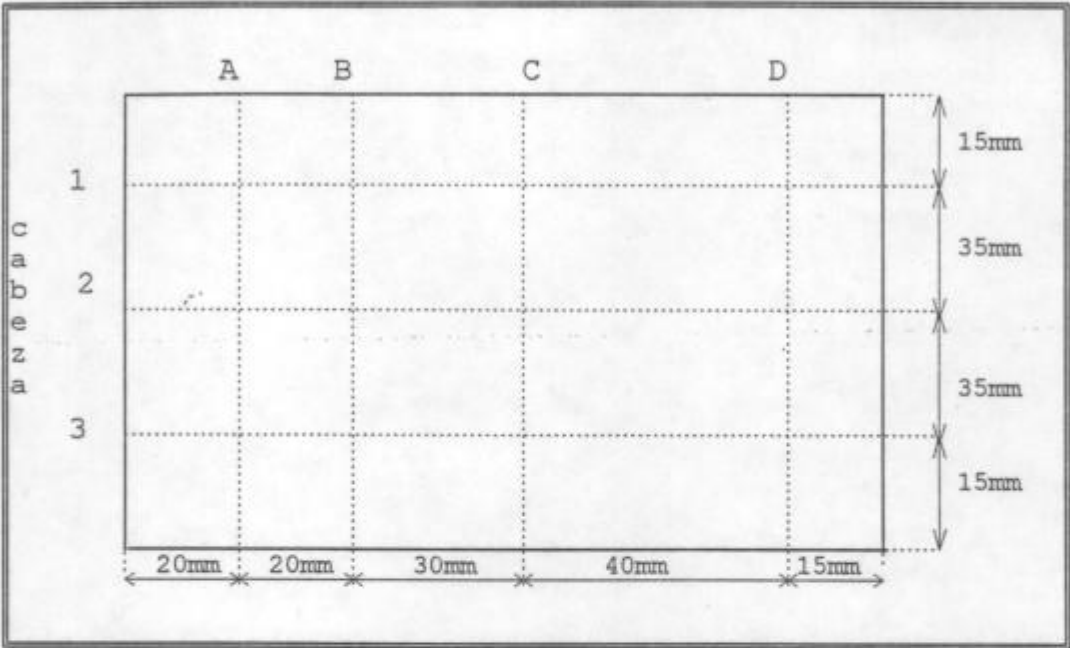


FIG. IV-10: Posición de improntas en una superficie interior del lingote B.

2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DUREZA BRINELL.

Los resultados de los ensayos realizados se encuentran en las tablas IV-15 y IV-16. En ellas se indica la posición, de acuerdo a las figuras IV-8 y IV-9, y el valor de dureza expresado en Kg/mm².

TABLA IV-15: Dureza Brinell en la superficie exterior del lingote B.

POSICIÓN	1	2	3	4	PROMEDIO
X	228	228	228	228	228
Y	235	241	223	228	232

D = 4,05mm Mín.= 223HB.

D = 3,90mm Máx.= 241HB.

Prom.= 230HB.

ΔHB = 18

TABLA IV-16 : Dureza Brinell en una superficie interna del lingote B.

POSICIÓN	A	B	C	D
1	235	235	228	217
2	-*	228	228	223
3	223	223	228	235
PROMEDIO	229	228	228	221

*Lugar donde se encuentra ubicado el rechupe.

D = 4,10mm Mín.= 217HB

D = 3,95mm Máx.= 235HB

Prom.= 227HB

$\Delta HB = 18$

Se incluyen los valores de dureza Brinell de los lingotes industriales 7-92 y 7-93, tablas IV-17 y IV-18, para comparar resultados.

TABLA IV-17: Dureza Brinell en el Lingote 7-92 [37]

M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HB	192	187	187	183	187	187	187	192	196	196

Mín.= 183HB.

Máx.= 196HB.

Prom.= 189HB.

$\Delta HB = 13$

TABLA IV-18: Dureza Brinell en el lingote 7-93 [38].

M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HB	174	170	179	174	179	183	179	174	179	183

Mín.= 170HB.

Máx.= 183HB.

Prom.= 177HB.

$\Delta HB = 13$

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

De acuerdo a los resultados de composición química, a la observación con MEB y análisis con EDAX la base del lingote está contaminada con Hierro, por lo tanto los valores correspondientes a esta zona no serán considerado en el siguiente análisis.

Con el fin de discriminar el origen de las fluctuaciones de dureza se determinó el error de lectura. Dicho error se consideró igual $\pm 0,05mm$, pues este es el valor de la mínima división que posee el instrumento de medición de los diámetros de las improntas. Por lo tanto, según las tablas de calibración de dureza Brinell, los valores de dureza tendrán un error debido a la lectura de $\pm 6HB$ en el rango medido.

Los valores de dureza obtenidos en la superficie exterior en la zona de la cabeza, tabla IV-15, no presentan

fluctuaciones y su valor promedio es de 228HB, pues no se consideró los valores de la base del lingote.

De acuerdo a los resultados de la superficie interior se aprecia mayores fluctuaciones de dureza en las zonas de la cabeza (segmento A) que en la zona central (segmentos B y C), tabla IV-16. Es esperable menor fluctuación en esta zona debido a que coincide con la solidificación en estado estacionario. Tomando esta zona como la representativa de todo el lingote es factible calcular un valor medio de dureza de la superficie interior. Dicho valor medio es 228 HB.

En resumen, los valores de dureza observados en ambas superficies es de 228HB, por lo tanto se toma este valor como el representativo de la dureza del lingote B.

Para comparar la dureza del lingote B con la de los lingotes industriales se construye la tabla IV-19 con los valores medios de dureza de cada lingote y las diferencias entre los valores máximos y mínimo en cada caso.

TABLA IV-19: Valores medios de dureza Brinell y diferencias entre valor máximo y mínimo.

LINGOTE	VALOR MEDIO <HB>	DIFERENCIA Δ HB
B	228	12
7-92	189	13
7-93	177	13

La diferencia entre el valor medio del lingote B y el del 7-92 es superiores a los valores Δ HB de todos los lingotes. Esto indica que dicha diferencia no es una fluctuación debida a la reproducibilidad del método o a las variaciones intrínsecas de los lingotes. Por lo tanto, es factible afirmar que el lingote B tiene una dureza superior, en un 21% aproximadamente, a la del lingote de origen.

Por otra parte, los valores de Δ HB del lingote B son comparables a los de los lingotes industriales, tabla IV-19, es decir tienen igual dispersión.

4. RESUMEN DE RESULTADOS.

- La aleación del lingote B presenta una dureza mayor que el material de origen de concentración en especificación.
- Los valores de dureza del lingote B tienen igual dispersión que la del material de origen.

Sección 5: MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS.

1. EXPERIENCIA.

Se realizaron medidas de microdureza Vickers para determinar su valor medio y su dispersión a nivel local y compararlos con otros materiales de menor contenido de Oxígeno.

El valor de microdureza Vickers corresponde al cociente entre la carga aplicada y el área de la impresión. Para su cálculo se usa la media aritmética de las diagonales medidas. El área se expresa en micrómetros cuadrados y la carga del ensayo en gramo fuerza [42]. Todos los ensayos se realizaron de acuerdo con las normas ASTM E 384-84, con un microdurómetro marca Shimadzu. En dichos ensayos se aplicó una carga durante 15 segundos y se calibró el equipo con el patrón de referencia marca Shimadzu N^o 740-423 con una microdureza HV 695-720 a 200gr certificada por el fabricante.

La microdureza Vickers varía con la carga aplicada hasta un dado valor a partir del cual se independiza de la misma. Para este material se determinó que dicha carga es 100gr. Se realizaron ensayos de microdureza con distintas cargas (100, 200 y 1000gr) para abarcar zonas de distinto tamaño y comparar resultados (es decir para realizar medidas no sólo dentro de cada plateleta de la estructura Widmanstätten sino también abarcar más de una plateleta).

El ensayo se realizó en el lingote B y sobre la misma superficie de observación metalográfica descrita en la sección 2 de este capítulo.

Para evaluar la variación de microdureza en el eje axial del lingote (dirección de solidificación) y en las direcciones perpendiculares en la zona del pie, del centro y de la cabeza del lingote se trazaron cuatro segmentos el A, el B, el C y el D, fig. IV-11. Sobre el segmento A, centro de la superficie de observación, se midió en 11 posiciones desde el pie a la cabeza cada 1 cm aproximadamente. Perpendicular a dicho segmento se trazaron: el B (por el punto 2), el C (por el punto 6) y finalmente el D (por el punto 10); en estos segmentos también se midió cada 1 cm.

En los segmentos A y C se realizaron cuatro improntas para cada carga aplicada, en los segmentos B y D se aplicó igual criterio pero empleando sólo la carga de 1000gr. En total se realizaron 252 improntas.

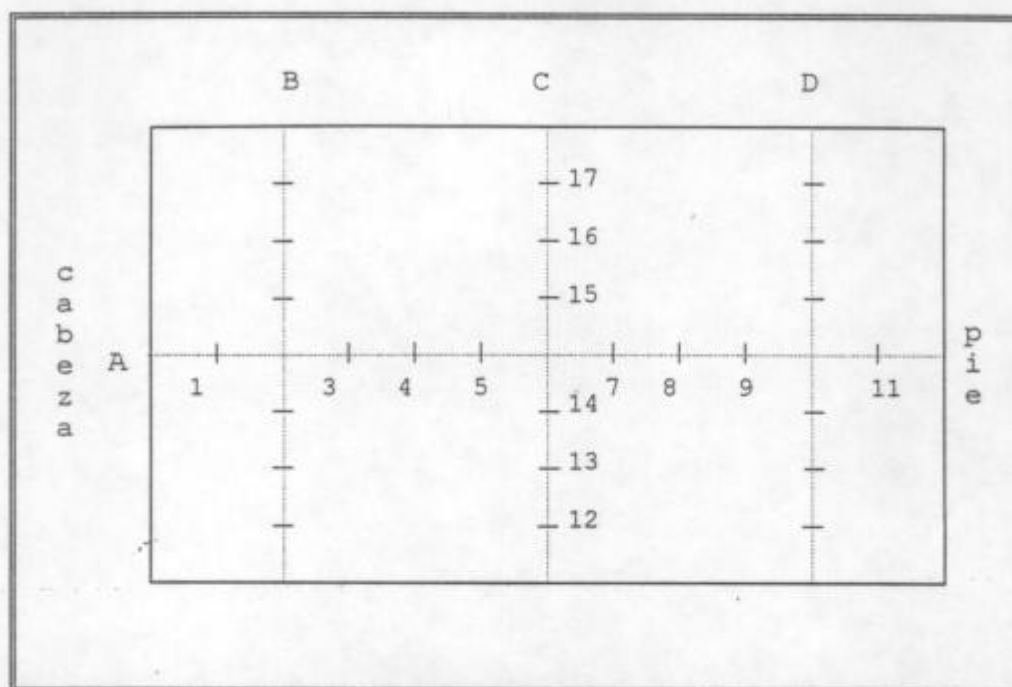


FIG. IV-11: Puntos de medición de microdureza Vickers en las 29 posiciones definidas en el lingote B.

Con el fin de comparar valores de microdureza de Zry-4 con distintos contenidos de Oxígeno también se tomaron medidas en una probeta de un lingote industrial y en la muestra 1 usada para el ensayo de espectrometría de emisión del lingote A.

2. RESULTADOS DE MICRODUREZA VICKERS.

2.1. EFECTOS INSTRUMENTALES.

A efectos de separar las variaciones generadas por la técnica experimental de las posibles fluctuaciones del material se evaluó: a) las variaciones debidas a la repetibilidad de la lectura del tamaño de una misma impronta realizándose diez mediciones, tabla IV-20 y b) la reproducibilidad del instrumento realizando diez improntas en una chapa laminada y recristalizada de Zry-4 de microestructura homogénea sobre la sección normal (fig. IV-12), tabla IV-21.

TABLA IV-20: Error de lectura sobre una única impronta de microdureza (MDV), carga 200gr.

NÚMERO DE MEDICIÓN	DIAGONAL MEDIA [μm]	MICRODUREZA VICKERS (MDV) [HV]	MDV/<MDV>
1	42,7	203,4	1,00
2	42,7	203,4	1,00
3	42,7	203,4	1,00
4	42,9	201,5	0,99
5	43,1	199,7	0,98
6	42,2	208,3	1,03
7	43,3	197,8	0,98
8	42,6	204,4	1,01
9	42,7	203,4	1,00
10	43,0	200,6	0,99
PROMEDIO	42,8	202,6	1
DISPERSIÓN	$\sigma_1=0,3$	$\sigma_n=2,7$	

Los valores máximos y mínimos de MDV son 208,3HV y 197,8HV y la desviación standard estimada con diez mediciones es $\sigma_n = 2,7HV$. El error de lectura se estima como $2\sigma_1=0,6\mu m$; este error de lectura ocasiona un error en el valor de microdureza de $5,5HV = 2\sigma_n$ en el caso de aplicar una carga de 200gr, de 10,6HV para la carga de 100gr y de 2,6HV para la de 1000gr.

TABLA IV-21 : Reproducibilidad del instrumento. Improntas realizadas en un material de Zry-4 recristalizado con una carga de 1000gr.

IMPRONTA	DIAGONAL MEDIA [μm]	MICRODUREZA VICKERS (MDV) [HV]	MDV/<MDV>
I	99,0	189,2	0,96
II	97,0	197,1	1,00
III	97,2	196,3	0,99
IV	95,7	202,5	1,03
V	96,0	201,2	1,02
VI	97,7	194,3	0,98
VII	97,7	194,3	0,98
VIII	96,5	199,1	1,01
IX	95,7	202,5	1,03
X	97,2	196,3	0,99
PROMEDIO	97,0	197,3	1

Los valores máximos y mínimos de MDV son 202,5HV y 189,2HV y la desviación standard estimada con diez mediciones es $\sigma_n=4HV$. Se asigna al instrumento un error de reproducibilidad de 8HV para una carga de 1000gr.

TABLA IV-22 : Reproducibilidad del instrumento. Improntas realizadas en un material de Zry-4 recristalizado con una carga de 100gr.

IMPRONTA	DIAGONAL MEDIA [μm]	MICRODUREZA VICKERS (MDV) [HV]	MDV/<MDV>
I	30,7	196,8	0,94
II	30,2	203,3	0,98
III	29,2	217,5	1,05
IV	29,5	213,1	1,03
V	29,5	213,1	1,03
VI	31,0	193,0	0,93
VII	29,7	210,2	1,01
VIII	29,7	210,2	1,01
IX	29,2	217,5	1,05
X	30,2	203,3	0,98
PROMEDIO	29,9	207,8	1

Los valores máximos y mínimos de MDV son 217,5HV y 193,0HV y la desviación standard estimada con diez mediciones es $\sigma_n = 7,9HV$. Se asigna como error de reproducibilidad del instrumento 15,8HV para una carga de 100gr.

Para evaluar la reproducibilidad en cada posición de medición en el lingote B, con microestructura Widmanstätten, se realizaron cuatro improntas en tres posiciones típicas (la 1, la 6 y la 10), tabla IV-23.

TABLA IV-23: Reproducibilidad de cuatro improntas (I, II, III y IV) en tres posiciones de medición (1, 6 y 10) en el lingote B con una carga de 200gr.

IMPRONTA	POSICIÓN		
	1	6	10
I	205,2	171,5	189,8
II	243,8	218,5	205,3
III	208,3	194,2	229,5
IV	231,8	205,3	189,80
Vm [HV]	222,3	197,3	203,60
σ_n [HV]	16,10	17,20	16,23

Los valores máximos y mínimos correspondientes a las cuatro improntas son, en HV:

posición 1; MDVmáx= 243,8 y MDVmín= 205,2 y su diferencia=38,6
 posición 6; MDVmáx= 218,5 y MDVmín= 171,5 y su diferencia=47
 posición 10; MDVmáx=229,5 y MDVmín= 189,8 y su diferencia=39,7
 y las dispersiones son 16,10; 17,20 y 16,23 respectivamente.

Estas diferencias y dispersiones son substancialmente superiores a las correspondientes a la reproducibilidad con que el instrumento genera la impronta y a la del error de lectura que comete el operador. Por esta razón se considerarán a las variaciones que se determinen en el lingote B como las representativas de las fluctuaciones intrínsecas del material, lo que es equivalente a despreciar las de origen instrumental.

2.2. EFECTOS DEL MATERIAL.

Los resultados de las medidas de microdureza en las posiciones definidas en la fig. IV-14 se describen en las tablas IV-24 a IV-31. En ellas se presenta en la primera columna la posición de la zona ensayada, en la segunda el valor medio V_m de cuatro improntas; en la anteúltima fila de esta columna el promedio de los valores de V_m de cada una de las posiciones, denominado VM , y en la última fila la desviación standard de los valores de V_m denominada σ_{VM} . En la tercera columna se indican los valores de la desviación standard σ_n de las cuatro mediciones realizadas en cada una de las posiciones y en la anteúltima fila de esta columna el promedio de los valores σ_n de cada una de las posiciones, denominado $\langle\sigma_n\rangle$. Finalmente en la cuarta columna se presenta el valor normalizado respecto del valor medio de la segunda columna (V_m/VM).

TABLA IV-24: Microdureza Vickers en el lingote B con carga de 100gr. Segmento A.

POSICIÓN (A)	V_m [HV]	σ_n	V_m/VM
1	206,0	11,7	0,92
2	231,7	27,5	1,04
3	229,5	31,9	1,03
4	246,2	58,3	1,10
5	224,2	38,3	1,00
6	222,5	5,6	0,99
7	223,7	16,3	1,00
8	205,1	37,2	0,92
9	227,8	41,0	1,02
10	209,6	26,0	0,94
11	227,8	14,9	1,02
PROMEDIO	$VM = 223,1$	$\langle\sigma_n\rangle = 28,0$	-
DISPERSIÓN	$\sigma_{VM} = 11,6$		

TABLA IV-25: Microdureza Vickers en el lingote B con una carga de 100gr. Segmento C.

POSICIÓN (C)	V _m [HV]	σ_n	V _m /V _M
12	209,8	19,5	0,98
13	195,3	17,1	0,92
14	224,5	11,3	1,05
6	222,5	5,6	1,04
15	214,9	14,5	1,01
16	200,0	15,2	0,94
17	223,4	27,3	1,05
PROMEDIO	V _M = 212,9	$\langle \sigma_n \rangle = 15,8$	-
DISPERSIÓN	$\sigma_{V_M} = 10,8$		

TABLA IV-26: Resultados de microdureza Vickers en el lingote B con una carga de 200gr. Segmento A.

POSICIÓN (A)	V _m [HV]	σ_n	V _m /V _M
1	222,3	16,1	0,97
2	238,5	18,4	1,06
3	212,4	31,1	0,94
4	202,7	13,4	0,90
5	229,7	19,9	1,02
6	217,0	19,7	0,96
7	239,8	9,9	1,06
8	231,6	11,4	1,03
9	222,8	23,9	0,99
10	203,6	16,2	0,90
11	259,2	26,3	1,15
PROMEDIO	V _M = 225,4	$\langle \sigma_n \rangle = 18,8$	-
DISPERSIÓN	$\sigma_{V_M} = 16,0$		

TABLA IV-27: Microdureza Vickers en el lingote B con una carga de 200gr. Segmento C.

POSICIÓN (C)	V _m [HV]	σ_n	V _m /V _M
12	208,0	3,9	0,95
13	199,8	18,1	0,91
14	243,4	21,4	1,11
6	217,0	19,7	0,99
15	222,4	17,2	1,01
16	218,8	5,2	0,99
17	229,0	10,6	1,04
PROMEDIO	V _M = 219,8	$\langle \sigma_n \rangle = 13,7$	-
DISPERSIÓN	$\sigma_{V_M} = 13,1$		

TABLA IV-28: Microdureza Vickers en el lingote B con una carga de 1000gr. Segmento A.

POSICIÓN (A)	V _m [HV]	σ_n	V _m /V _M
1	222,3	14,1	1,01
2	193,6	2,9	0,88
3	211,0	9,1	0,96
4	222,6	11,9	1,01
5	237,4	30,9	1,08
6	208,8	26,3	0,95
7	237,9	15,1	1,08
8	244,0	12,4	1,11
9	205,6	7,3	0,93
10	187,2	2,1	0,85
11	249,3	25,8	1,13
PROMEDIO	V _M = 220,0	$\langle \sigma_n \rangle = 14,3$	
DISPERSIÓN	$\sigma_{VM} = 19,7$		

TABLA IV-29: Microdureza Vickers en el lingote B con una carga de 1000gr. Segmento C.

POSICIÓN (C)	V _m [HV]	σ_n	V _m /V _M
12	198,6	16,0	0,96
13	203,3	8,0	0,99
14	220,8	26,5	1,07
6	208,8	26,3	1,01
15	203,7	8,2	0,99
16	204,3	12,4	0,99
17	202,9	8,6	0,98
PROMEDIO	V _M = 206,1	$\langle \sigma_n \rangle = 15,2$	1
DISPERSIÓN	$\sigma_{VM} = 6,6$		

TABLA IV-30: Microdureza Vickers en el lingote B con una carga de 1000gr. Segmento B.

POSICIÓN (B)	V _m [HV]	σ_n	V _m /V _M
12	189,0	20,6	0,98
13	185,6	12,8	0,96
14	191,9	34,4	0,99
2	193,6	2,9	1,00
15	166,4	4,2	0,86
16	214,1	31,5	1,10
17	211,8	17,1	1,10
PROMEDIO	V _M = 193,2	$\langle \sigma_n \rangle = 17,6$	1
DISPERSIÓN	$\sigma_{VM} = 15,0$		

TABLA IV-31: Microdureza Vickers en el lingote B con una carga de 1000gr. Segmento D.

POSICIÓN (D)	V _m [HV]	σ _n	V _m /V _M
12	209,1	11,5	1,02
13	193,7	3,2	0,94
14	247,7	4,2	1,21
10	187,2	2,1	0,91
15	218,3	20,4	1,06
16	183,1	4,1	0,89
17	200,0	12,3	0,97
PROMEDIO	V _M = 205,6	<σ _n > = 8,3	1
DISPERSIÓN	σ _{V_M} = 20,6		

Resumiendo, todos los resultados obtenidos se presentan en la tabla IV-32: el promedio de los valores medios, V_M, para cada segmento y para cada carga, la dispersión estándar de estos valores medios, σ_{V_M}, y el promedio de las desviaciones standard en cada posición, <σ_n>.

TABLA IV-32: Resumen de resultados de microdureza en el lingote B.

SEGMENTO	CARGA	V _M	σ _{V_M}	<σ _n >
A	100	223,1	11,6	28,1
	200	225,4	16,0	18,8
	1000	220,0	19,1	14,4
B	1000	193,2	15,0	17,6
C	100	212,9	10,8	15,8
	200	219,8	13,1	13,7
	1000	206,1	6,6	15,2
D	1000	205,6	20,6	8,3
PROMEDIO GENERAL		<V _M > = 213,3	<σ _{V_M} > = 14,1	<<σ _n >> = 16,5
DISPERSIÓN		σ<V _M > = 10,3		

En la tabla IV-33 se muestran los resultados de las medidas de microdureza de los lingotes A e industrial, realizados de igual manera que en el lingote B.

TABLA IV-33: Resultados de microdureza Vickers de los lingotes A e industrial.

LINGOTE	CARGA	Vm [HV]	σ_n
A	100	191,5	5,1
	200	179,8	10,0
	1000	190,1	20,9
INDUSTRIAL	100	176,6	6,6
	200	187,9	4,0
	1000	170,1	3,3

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En la tabla IV-32 se observa que la dispersión promedio entre posiciones, $\langle\sigma_{VM}\rangle$, es similar a la correspondiente a las mediciones de impronta en cada posición, $\langle\langle\sigma_n\rangle\rangle$, por lo tanto, es posible afirmar que las fluctuaciones locales son de igual orden de magnitud que las variaciones a través de todo el lingote.

Esto indica que, en principio, no existe una tendencia sistemática en los valores medios, es decir que el lingote B tiene un valor de microdureza con una dispersión que es independiente de la posición. El valor promedio es de 213,3HV y la dispersión de estos valores puede ser tomada como la mayor de las dispersiones promedios, es decir 16,5.

Para comparar los resultados del lingote B con los del lingote A y el industrial se construyó la tabla IV-34 donde se incluyen:

- los valores medios de los lingotes A e industrial, calculados a partir de la tabla IV-33,
- los correspondientes al lingote B, de acuerdo a la tabla IV-32 y además
- los valores medios de contenido de Oxígeno, tabla IV-10.

TABLA IV-34: Comparación de valores medios de microdureza en los lingotes A, B e industrial.

LINGOTE	CONT. OXÍG [ppm].	$\langle VM \rangle$	$\sigma_{\langle VM \rangle}$	$\langle\langle\sigma_n\rangle\rangle$
INDUSTRIAL	1200	178,2	7,3	4,6
A	1850	187,1	5,2	12,0
B	2590	213,3	10,3	16,5

Los valores medios de microdureza de la tabla IV-34 muestran una clara diferencia entre el lingote industrial y el B. Los valores $\langle VM \rangle$ del primer lingote difieren de los del lingote B en más de dos veces la dispersión standard del mismo. Esto significa que la probabilidad que la diferencia se deba a una fluctuación estadística es muy baja, por esta razón las diferencias de valores medios de microdureza son significativas siendo mayor la microdureza del lingote B que la del industrial. Esto es coherente con el hecho que el contenido de Oxígeno en el primer lingote es mayor al segundo, tabla IV-34. Los valores de microdureza y de contenido de Oxígeno del lingote A son intermedios a los antes señalados.

La dispersión en el lingote industrial es menor que las de los lingotes de planta piloto, tabla IV-34. Una razón de este hecho podría ser la diferencia de ancho entre las plateletas de la estructura Widmanstätten de ambos tipos de lingotes, siendo mayor en el caso del lingote industrial. Para discriminar las razones de la diferencia en los valores de la dispersión se midió microdureza en materiales de microestructuras homogéneas. Dichos materiales fueron obtenidos por laminación y recristalización de una placa del lingote B y una de Zry-4, (elaboración descrita en cap. V). Una muestra de cada material resultante fue seccionada al medio y las probetas obtenidas incluídas de forma tal que en un caso se observe la sección normal de la chapa y en otro la longitudinal, fig. IV-12.

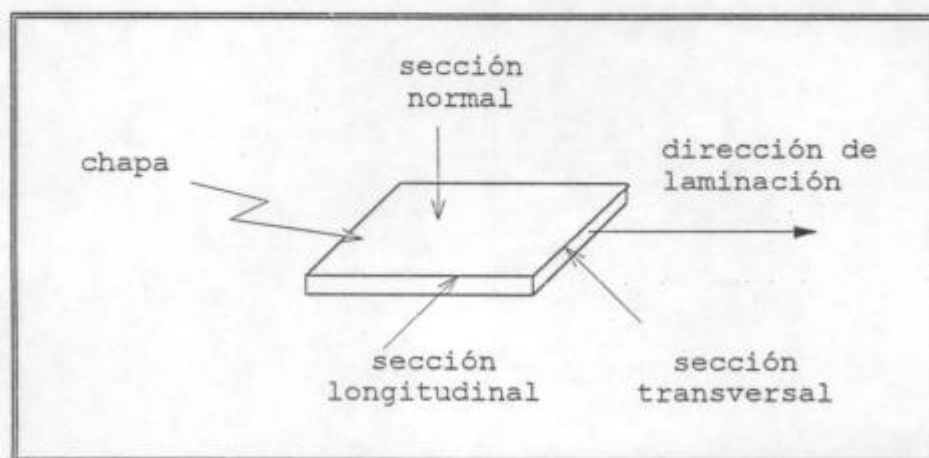


FIG. IV-12: Denominación de las distintas secciones en chapas laminadas.

Las medidas se practicaron en las dos secciones ya señaladas y en cada una de ellas se realizaron diez improntas con una carga de 1000gr. En la tabla IV-35 se presentan los valores medios de dichas mediciones y sus respectivas dispersiones.

TABLA IV-35: Resultado de microdureza en chapas recrystalizadas de Zry-4 y del lingote B.

MATERIAL RECRISTALIZADO	SECCIÓN MEDIDA	Vm [HV]	σ
CHAPA (Zry-4)	normal	197,3	4,0
	longitudinal	159,3	3,9
CHAPA (ling B)	normal	216,7	4,7
	longitudinal	201,1	4,5

Los resultados muestran que el proceso de laminación en caliente y recrystalización empleado para la obtención de la chapa (del lingote B) redujo la dispersión, $\sigma_n \approx 16,5$, de cada posición del lingote B a $\sigma = 4,7$. A la vez los valores son similares a los de una chapa de Zry-4 laminada en caliente y en frío y posteriormente recrystalizada.

Por otra parte, los valores medios de microdureza de ambas chapas indican:

- que la sección normal es más dura que la longitudinal, debido a la textura que se desarrolla durante la laminación [43], y
- que el valor, de cada sección, del material procedente del lingote B es más duro que las correspondientes a las del Zry-4 standard.

Tomando como valores representativos de la microdureza en ambos materiales los correspondientes a las secciones normales se construye la tabla IV-36.

TABLA IV-36: Comparación entre valores medios de contenido de Oxígeno y microdureza Vickers de chapas del lingote B y del Zry-4 standard.

MATERIAL	CONT. OXÍGENO [ppm]	Vm [HV]	σ_n
CHAPA (L. B.)	2800	216,7	4,7
CHAPA (ZRY-4)	1250	197,3	4,0

De acuerdo a lo que se resume en esta tabla se determina que la diferencia entre ambos valores medios difieren en más de 4σ , es decir que existe una diferencia significativa. Como ambos materiales tienen una misma microestructura de granos α -equiaxiales producto de un proceso de recrystalización y un contenido de aleantes e impurezas que sólo difiere en el contenido de Oxígeno, se atribuye la diferencia del valor de microdureza a la diferencia de contenido de Oxígeno.

Por otra parte, se evaluó la presencia o no de partículas de óxido de Circonio en las posiciones ensayadas de la superficie pulida del lingote B. El óxido de Circonio recuperado y agregado a dicho lingote contiene partículas entre 20 y 70µm. Si el tiempo de permanencia en la pileta líquida no fuera suficiente para su disolución podrían existir partículas de óxido en la microestructura las cuales serían el centro de una zona de alto contenido de Oxígeno. Para estudiar estas posibles inhomogeneidades se eligió una carga de manera que las diagonales de las improntas fueran compatibles con las dimensiones de las partículas de óxido. Para una carga de 100gr el valor de microdureza del óxido de Circonio es de alrededor de 550Hv y de 440Hv en la zona enriquecida (anexo II, tabla AII-1) y las diagonales son de alrededor de 20µm, por ende dentro del rango de tamaño de las partículas incorporadas.

Si al realizar el ensayo de microdureza con una carga de 100gr se obtienen valores entre 400 y 500Hv estaría reflejando la existencia de una zona de alto contenido de Oxígeno y probablemente de una partícula de óxido. Si bien los resultados de los ensayos con carga de 100gr, tablas IV-24 y IV-25, son variable punto a punto, en ninguno de ellos la microdureza toma valores comparable a los antes señalados ya que para alcanzar esos valores es necesario incrementar el valor medio determinado en diez veces la dispersión para esta carga. Esto indica la ausencia de partículas de óxido o de zonas de gran concentración de Oxígeno en las posiciones ensayadas.

4. RESUMEN DE RESULTADOS.

- Los valores de microdureza Vickers del lingote B son mayores a los del lingote A y estos a su vez a los de Zry-4 en especificación.
- Las fluctuaciones de microdureza en cada posición ensayada son de la misma magnitud que a lo largo de todo el lingote B.
- Los valores de microdureza en las zonas ensayadas son muy inferiores a los de óxido de Circonio y a los de zona enriquecida.

CAPÍTULO V

EVALUACIÓN DEL MATERIAL DE ALTO CONTENIDO DE OXÍGENO

El material del lingote B fue sometido a un proceso de fabricación para evaluar su comportamiento durante la deformación plástica y posteriormente sus propiedades finales. El proceso incluye templados en agua, deformación en caliente y frío por laminación y un tratamiento térmico final de recristalización. Luego para comparar resultados también se procesaron otros materiales similares como Zry-4 con contenido de Oxígeno en especificación y placas de lingotes de esponja de Circonio de bajo contenido de Oxígeno (secc. 1). De las chapas resultantes se mecanizaron probetas para ensayos de tracción y corrosión (secc. 2).

En la fig. V-1 se muestran las operaciones seguidas en la elaboración a chapa del lingote B y los ensayos realizados.

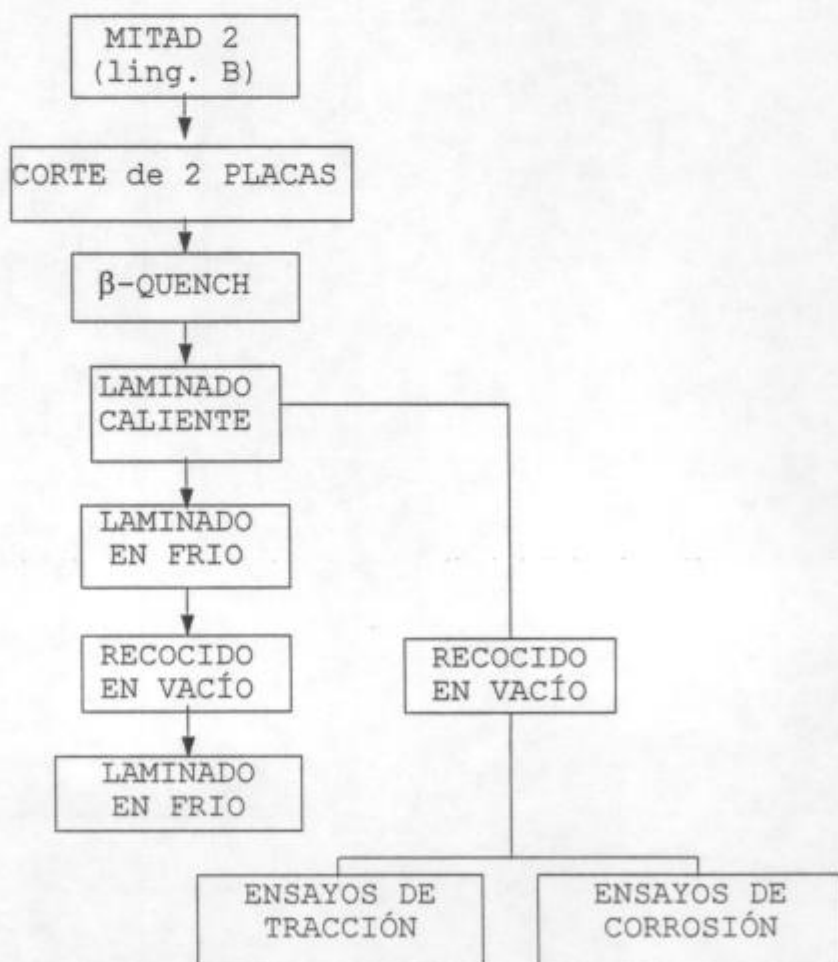


FIG. V-1: Esquema de la secuencia de operaciones y ensayos realizados a la mitad 2 del lingote B.

Sección 1: ELABORACIÓN A CHAPA

1. EXPERIENCIA.

Del medio del cuerpo del lingote B se cortaron dos placas de caras paralelas de 15mm y 10mm de espesor cada una (material 1). Además se procesaron placas de los siguientes materiales:

- Zircaloy-4, cuya composición satisface la norma ASTM B-350 con contenido de Oxígeno de 1200ppm (material 2).
- Circonio calidad nuclear, de acuerdo a norma ASTM B-349 con un contenido de Oxígeno de 650ppm (material 3).
- Circonio calidad nuclear, que satisface la norma ASTM B-349 cuyo contenido de Oxígeno es de 740ppm (material 4).

Cada material fue procesado siguiendo una secuencia específica y cada secuencia estuvo constituida por las siguientes operaciones:

- Templado en agua: se calentó el material al aire a 1050°C en un horno eléctrico y luego se lo enfrió al agua. Este tratamiento se realizó para lograr una dispersión fina de los precipitados de segunda fase.
- Laminado: Todos los pasos de laminación se realizaron en una laminadora plana marca STANAT modelo TA-315, los rodillos usados en la laminación en frío tienen una dureza de 64 Rockwell C y los usados en la laminación en caliente de alrededor de 40 Rockwell C. La temperatura del horno para la laminación en caliente fue de 800°C. La deformación en caliente se realizó con el doble fin de "romper" la estructura de fundición y reducir las dimensiones del material.
- Recocido de recristalización: Fue realizado en un horno de vacío, con una presión mínima de vacío de 10^{-3} torr, a 700°C durante 3 horas. Se lo realizó con el objeto de tener una estructura α -equiaxial libre de deformaciones.
- Limpieza superficial: La remoción del óxido superficial formado por los tratamientos a temperatura se realizó alternando operaciones mecánicas con ataques químicos. Las operaciones mecánicas empleadas fueron abrasión con piedra de amolar y pulido manual con papel esmeril doble A y con papel de carburo de Silicio número 120. El ataque químico se realizó con una solución de ácido nítrico (47%), agua (50%) y ácido fluorhídrico (3%).

Posterior a cada una de las operaciones realizadas en cada material se extrajo una muestra. Cada muestra fue incluida, pulida y atacada para una posterior observación metalográfica con microscopio óptico.

Se describe a continuación la secuencia específica aplicada a cada material:

Secuencia I: Material 1, placa de 15 mm de espesor, denominada 1-I:

- 1- Templado en agua desde 1050°C.
- 2- Laminado en caliente: se redujo el espesor en sucesivas pasadas hasta 4mm, equivalente a un 73% de deformación.
- 3- Limpieza de la superficie.
- 4- Laminado en frío: el espesor fue reducido a 2mm (50% de deformación).
- 5- Recocido de recristalización.
- 6- Laminado en frío: se laminó nuevamente en frío reduciéndose el espesor a 1,4mm (30% de deformación).

Secuencia II: Material 1, placa de 10 mm de espesor, denominada 1-II.

- 1- Templado en agua.
- 2- Limpieza superficial.
- 3- Laminado en caliente: se redujo el espesor en sucesivas pasadas a 1mm (90% de deformación).
- 4- Limpieza superficial.

Secuencia III: Material 2, placa plana de 8mm de espesor previamente laminada en caliente, denominada 2-III.

- 1- Laminado en caliente: se deformó el material hasta un espesor de 4mm (50% de deformación).
- 2- Limpieza superficial.
- 3- Laminado en frío: en sucesivas pasadas se redujo el espesor a 1mm (75% de deformación).

Secuencia IV: Material 3, placa de 4,7mm de espesor y 40mm de ancho, denominada 3-IV.

- 1- Templado en agua desde 1050°C.
- 2- Limpieza superficial.
- 3- Laminado en caliente: se pasó de un espesor de 4,7mm a 3mm (36% de deformación).
- 4- Limpieza superficial.
- 5- Laminado en frío: se redujo el espesor a 1mm (66,6% de reducción).

Secuencia V: Material 4, placa de 6,3mm de espesor y 40mm de ancho, denominada 4-V.

- 1- Enfriamiento en horno: la placa fue calentada a 1050°C y luego enfriada en horno con el fin de obtener una distribución de los precipitados diferente a la del templado en agua.
- 2- Limpieza superficial.
- 3- Laminado en caliente: en pasadas sucesivas se varió el espesor de 6,3mm a 3mm (52,5% de deformación).
- 4- Limpieza superficial.
- 5- Laminado en frío: el espesor fue reducido a 1mm (40% de deformación).

2. RESULTADOS.

La microestructura original de los materiales 1, 3 y 4 era Widmanstätten con precipitados en bordes de las placas, microg. IV-7. Luego del templado en agua en los materiales 1 y 3 también se observa una estructura Widmanstätten pero no se advierte la presencia de los precipitados, microg. V-1. En el caso del material 4, el que se enfrió en horno, se observa una estructura de granos α -equiaxiales con precipitados en los bordes de los mismos, microg. V-2.

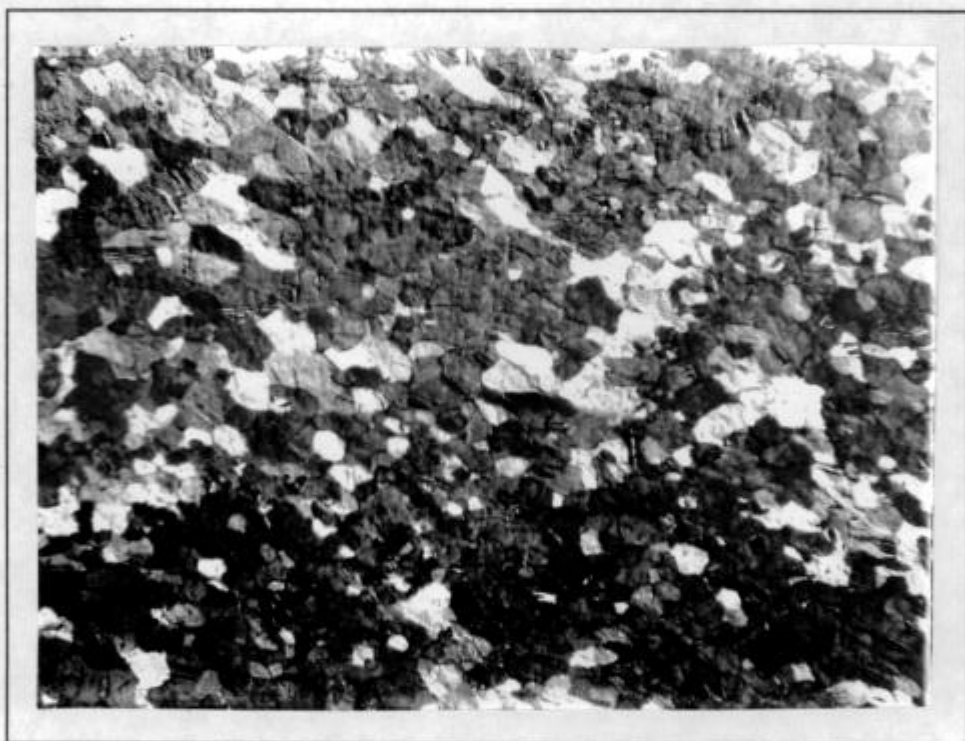


MICROG. V-1: Estructura del material 1 luego del templado en agua. Luz polarizada. Magnificación en micrografía 130X.

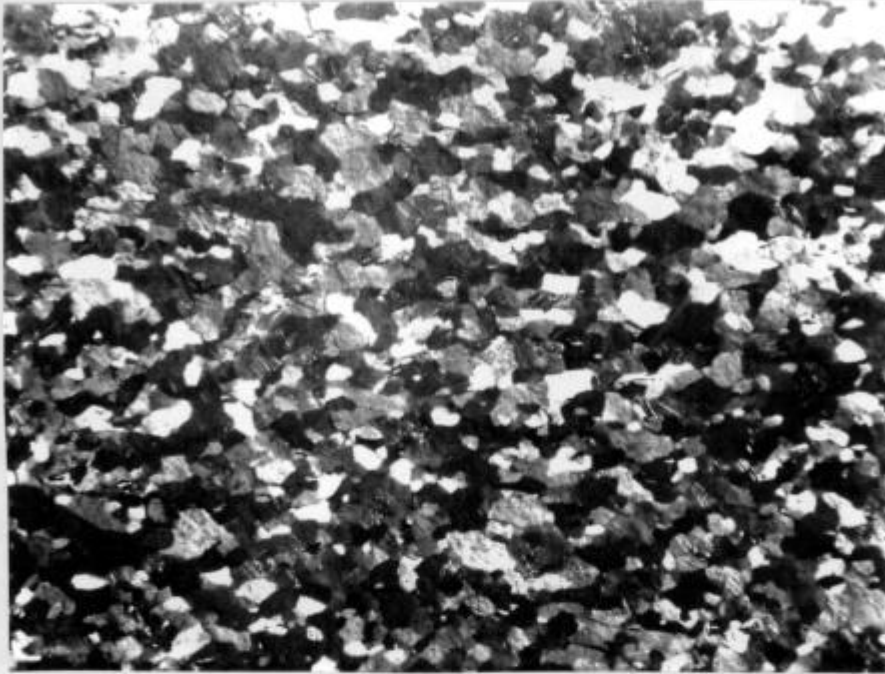


MICROG. V-2: Estructura del material 4 luego del enfriamiento en horno. Luz polarizada. Magnificación 130X.

Luego del laminado en caliente se observa que tanto en el material 1, con una reducción del 73% (placa 1-I) en el espesor de la placa como en el material 3 y 4, con un 36% y 52% de reducción, se elimina totalmente la estructura de fundición, presentando una estructura con granos α pequeños y equiaxiales (micrografías V-3, V-5, V-6 y V-7) como la que presenta el material 2, micrografía V-4. Por otra parte, en el material 4 se observan los precipitados de segunda fase alineados en la dirección de laminación, microg. V-6 y V-7.



MICROG. V-3: Estructura del material 1 luego de 73% de deformación por laminado en caliente. Sección longitudinal. Luz polarizada. Magnificación 130X.

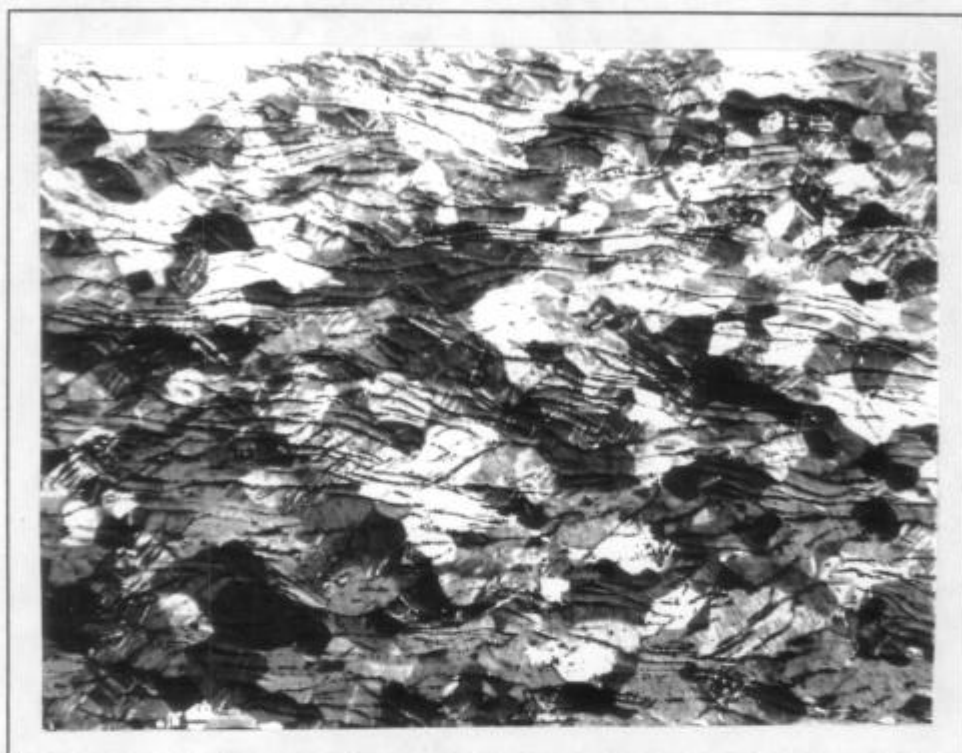


MICROG. V-4: Estructura del material 2 luego del laminado en caliente, sección longitudinal. Luz polarizada. Magnificación 130X.



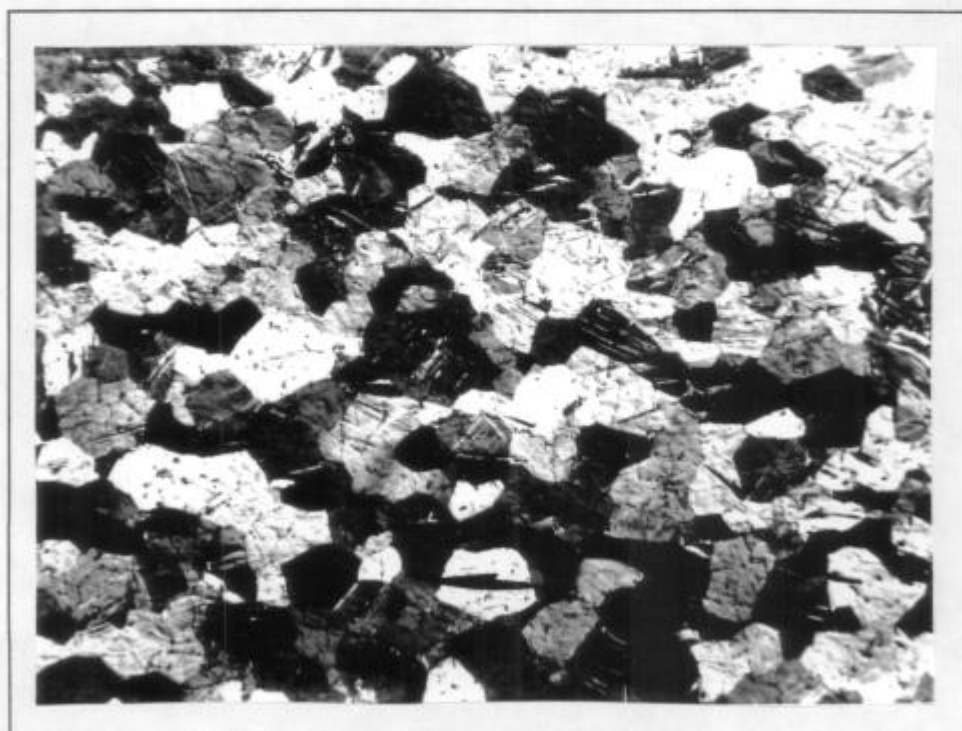
MICROG. V-5: Estructura del material 3 luego de laminado en caliente (36% de reducción en espesor) en un corte longitudinal. Luz polarizada. Magnificación 130X.

Las microg. V-6 y V-7 muestran la estructura del material 4, luego del ser laminado en caliente (52% de reducción en espesor) en dos cortes.



D.L
→

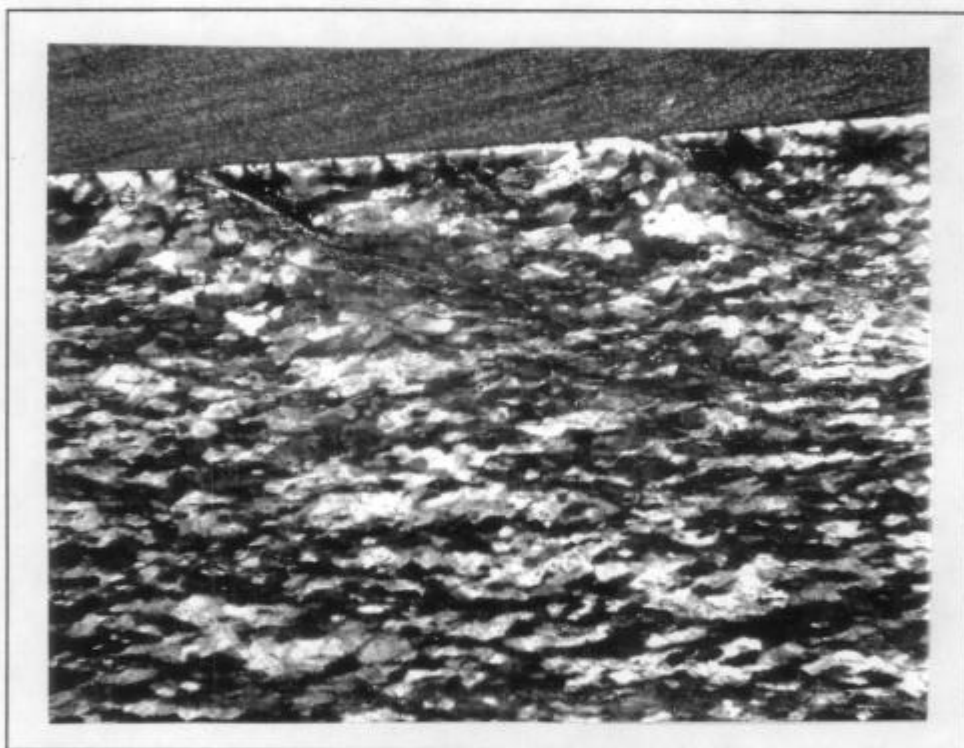
MICROG. V-6: Se observan, en un corte longitudinal, los precipitados en la dirección de laminación. Aumento 130X.



MICROG. V-7: Idem microg. V-6 corte transversal. Magnificación 130X.

Luego de la laminación en frío se observa en todos los materiales una misma microestructura, la cual consiste en granos α deformados y alargados en la dirección de laminación, microg. V-8. En particular en el material 4 se distinguen nuevamente los precipitados orientados en la dirección de laminación, microg. V-9.

Estos resultados indican que el procedimiento de elaboración empleado en el material 1 permite romper la estructura inicial de fundición.



MICROG. V-8 Estructura del material 1 luego del primer laminado en frío (50% de reducción en espesor), corte longitudinal. Luz polarizada. Magnificación 130X.



MICROG. V-9: Precipitados en el material 4 luego de la laminación en frío. Corte longitudinal. Se observan precipitados en la dirección de laminación. Luz blanca. Magnificación 130X.

Respecto a la deformabilidad del material 1, se observó en la placa 1-II que puede ser laminado en caliente hasta un 90% de reducción de espesor como mínimo en forma similar a la de los otros materiales. Por otra parte, durante la laminación en frío de la placa 1-I se observaron fisuras en los bordes con un 50% de reducción. En los materiales 2 y 3 no se las observó aún con un 75% y 66,6% de reducción, respectivamente.

Luego del recocido de recristalización y en la segunda etapa de laminación en frío el material 1 al ser deformado un 30% presentó fisuras no sólo en los bordes sino también en toda la superficie de la chapa obtenida.

3. RESUMEN DE RESULTADOS.

- Materiales como el del lingote B de Zry-4 con 2700ppm de Oxígeno admite ser laminado en caliente como mínimo un 90%.
- El procedimiento usado en la laminación en caliente del material 1 permite romper la estructura de fundición.
- El material 1 debe ser deformado en frío menos que el 50% de reducción de área.

Sección 2: ENSAYOS DE TRACCIÓN Y CORROSIÓN

MATERIALES EMPLEADOS.

Se realizaron ensayos de tracción y corrosión a los cuatro materiales (1, 2, 3 y 4) luego de su procesamiento a chapa de 1mm de espesor. En el caso del material 1 se empleó la chapa 1-II.

1. ENSAYO DE TRACCIÓN.

Las probetas de tracción fueron cortadas con su eje axial paralelo a la dirección de laminación y sus dimensiones están indicadas en la fig. V-2 (normas DIN 50114 y especificación C.N.E.A. E.0.15.022). Se mecanizaron tres probetas de los materiales 1, 2 y 4 y dos del material 3. Las probetas del material 1 fueron pulidas y decapadas hasta remover completamente la capa de óxido formada durante el laminado en caliente. Todas las probetas fueron sometidas a un recocido de recristalización tendientes a obtener una microestructura con tamaño de grano similar.

El ensayo de tracción se practicó a temperatura ambiente, en un equipo Instron 1125. Para medir la deformación longitudinal en la zona calibrada de 75mm de largo se realizaron marcas distantes a una distancia inicial $l_0=50\text{mm}$, fig. V-2, en la probeta inicial.

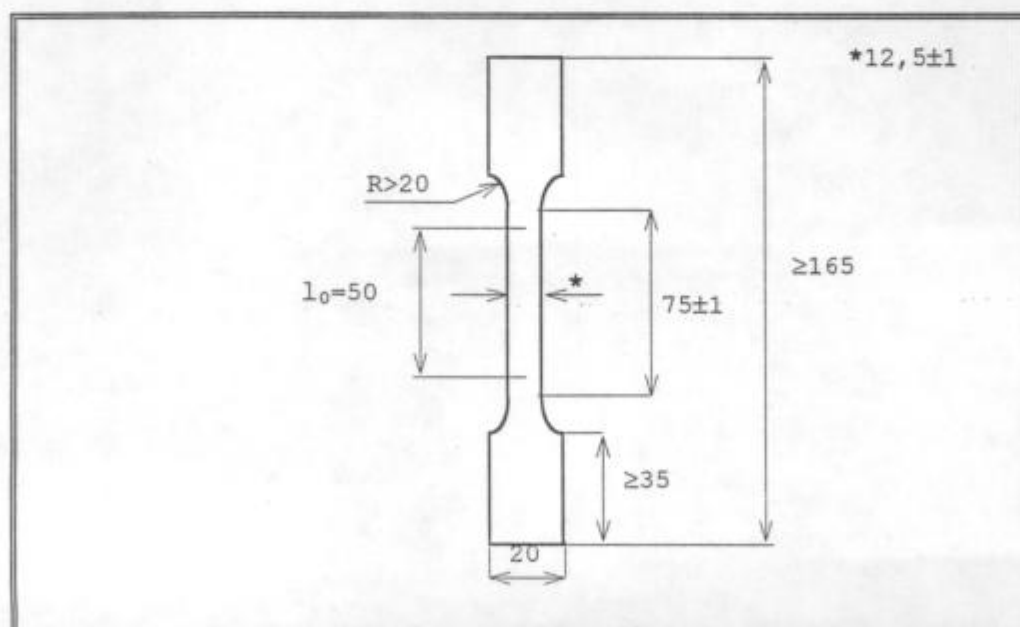


FIG. V-2: Dimensiones de las probetas de tracción expresadas en milímetro.

Las dimensiones de la zona calibrada: ancho a_0 , espesor e_0 y longitud inicial l_0 de cada una de las probetas se indican en la tabla V-1. También se incluye el área transversal A_0 calculada como $a_0 \times e_0$.

TABLA V-1: Dimensiones de las probetas de tracción antes del ensayo.

MATERIAL / Nº PROBETA	LONG. INICIAL l_0 [mm]	ANCHO a_0 [mm]	ESPESOR e_0 [mm]	SECCIÓN A_0 [mm ²]
1-1	50	12,38	1,07	13,24
1-2	50	12,42	1,09	13,53
1-3	50	12,39	1,07	13,25
2-1	50	12,48	0,95	11,85
2-2	50	12,53	0,94	11,78
2-3	50	12,43	0,96	11,93
3-1	50	12,46	0,92	11,46
3-2	50	12,52	0,92	11,51
4-1	50	12,51	0,91	11,38
4-2	50	12,49	0,90	11,24
4-3	50	12,52	0,93	11,64

En la fig. V-3 se definen la tensión máxima, la tensión de fluencia y la elongación porcentual que se obtienen del ensayo de tracción.

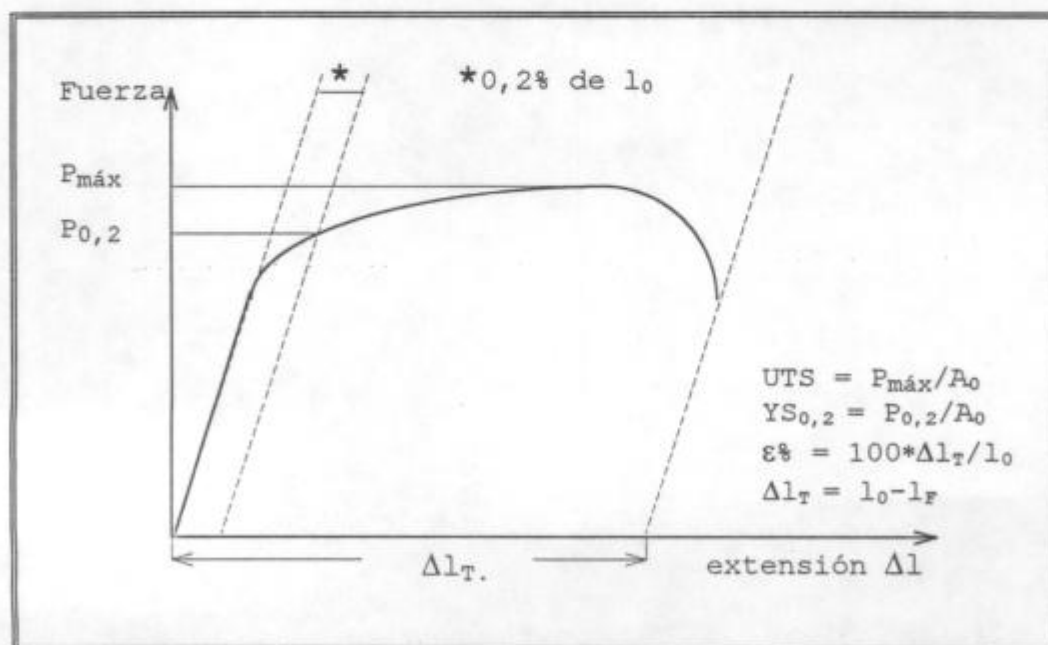


FIG. V-3: Representación esquemática de una curva fuerza-extensión obtenida en ensayos de tracción.

La norma ASTM indica que el Zr como el Zry-4 para uso nuclear deberán cumplir valores mínimos de elongación porcentual ($\epsilon\%$), tensión máxima (UTS) y tensión de fluencia ($YS_{0,2}$) a temperatura ambiente dependiendo del tipo de producto de que se trate. Estos valores, para chapas y otros semielaborados, están descriptos en la tabla V-2.

TABLA V-2: Valores máximos permitidos de elongación porcentual, tensión máxima y de fluencia por ASTM B-352.[8]

MATERIAL	$\epsilon\%$	UTS [Kg/mm ²]	$YS_{0,2}$ [Kg/mm ²]
Zr	≥ 18	≥ 30	≥ 14
Zry-4	≥ 25 ($\geq 15^*$)	≥ 41 ($\geq 40^*$)	≥ 24 ($\geq 24^*$)

* Especificación C.N.E.A. para chapas y flejes de Zry-4, E.0.15.0022.

1.1. RESULTADOS DEL ENSAYO DE TRACCIÓN.

Las dimensiones finales de las probetas de tracción en la zona calibrada se indican en la tabla V-3 (ancho a_f , espesor e_f y longitud final l_f entre las marcas). Los resultados de los ensayos de tracción se resumen en la tabla V-4.

TABLA V-3: Dimensiones de las probetas de tracción posterior al ensayo.

MATERIAL / Nº PROBETA	LONG. FINAL l_f [mm]	ANCHO a_f [mm]	ESPESOR e_f [mm]	SECCIÓN A_f [mm ²]
1-1	60,60	8,00	1,00	8,00
1-2	53,39	8,60	1,00	8,60
1-3	53,10	8,65	1,00	8,65
2-1	66,70	7,80	0,90	7,02
2-2	65,70	8,10	0,90	7,29
2-3	68,20	7,80	0,85	6,63
3-1	69,50	8,90	0,90	8,01
3-2	65,00	8,80	0,90	7,92
4-1	63,72	10,00	0,90	9,00
4-2	60,00	8,70	0,90	7,83
4-3	61,50	8,00	0,90	7,20

TABLA V-4: Resultados de los ensayos de tracción de los materiales 1, 2, 3 y 4.

MATERIAL /Nº PROBETA	REDUC. ÁREA [%]	ϵ [%]	P _{máx.} [Kg]	UTS [Kg/mm ²]	P _{0,2} [Kg]	YS _{0,2} [Kg/mm ²]
1-1	40	21	780	59	610	46
1-2	36	7*	820	61	664	49
1-3	35	6*	815	61	670	50
2-1	41	33	550	46	410	35
2-2	38	31	545	46	380	32
2-3	44	36	550	46	390	33
3-1	30	39	370	32	200	17
3-2	31	30	380	33	220	19
4-1	21	27	390	34	220	19
4-2	30	20*	380	34	220	20
4-3	38	23*	3957	34	235	20

* probetas que rompieron fuera del segmento delimitado por los dos puntos marcados.

2. ENSAYO DE CORROSIÓN.

El ensayo de corrosión empleado es un test acelerado que indica el comportamiento del material a ensayar frente a la corrosión en agua caliente [44]. El método empleado es el método G2 del la norma ASTM. Este consiste en mantener las probetas durante 72hs en vapor de agua a 400°C y 100Bar. Finalmente se evalúa el incremento de masa por unidad de superficie.

El criterio de aceptación de la norma ASTM para los distintos productos de Zry-4 indica que todas las probetas decapadas y ensayadas deberán presentar: a) una película de óxido continua, negra y lustrosa y estar exenta de secuelas blancas o marrones y b) una ganancia en peso no mayor que 22mg/dm² después de un ensayo de 72hs, ó 38mg/dm² luego de un ensayo de 336hs [6], [7], [8].

El ensayo de corrosión se realizó en un autoclave Andreas Hofer, en las condiciones que determina el método.

De cada material se cortaron y ensayaron tres probetas rectangulares de aproximadamente 24mm por 33mm. Todas fueron pulidas y decapadas para remover posibles restos de óxido superficial. El pulido se realizó con papel esmeril grueso doble A y con papel de carburo de Silicio número 120. El decapado se realizó con una solución de agua (50%), ácido nítrico (47%) y fluorhídrico (3%).

2.1. RESULTADOS DEL ENSAYO DE CORROSIÓN.

Los resultados de los ensayos de corrosión se resumen en la tabla V-5. En la segunda columna se indica la superficie total A_T de cada probeta (prisma rectangular de 1mm de altura) y en la tercera y cuarta columna el peso previo P_0 y posterior P_F al ensayo. En la quinta columna se indica el incremento de peso por unidad de superficie, $\Delta P/A$, calculado como $(P_F - P_0)/A_T$.

TABLA V-5: Resultados de los ensayos de corrosión de los materiales 1, 2, 3 y 4.

MATERIAL / N° PROBETA	A_T [dm ²]	P_0 [mg]	P_F [mg]	$\Delta P/A$ [mg/dm ²]	ASPECTO SUPERFICIAL.
1-1	0,18	5390,3	5393,4	17,7	N. c.- Manch. b.
1-2	0,17	5648,6	5654,9	36,0	N. c.- Manch. b.
1-3	0,18	6102,0	6106,6	25,9	N. c.- Manch. b.
2-1	0,17	4838,3	4841,7	19,6	N. c.- Manch. b.
2-2	0,17	5044,0	5047,7	21,2	N. c.- Manch. b.
2-3	0,18	5244,1	5248,1	22,8	N. c.- Manch. b.
3-1	0,18	4866,0	4870,4	25,0	N. c.- Manch. b.
3-2	0,17	4666,8	4670,2	19,5	N. c.- Manch. b. e.
3-3	0,18	5012,7	5018,4	32,3	N. c.- Manch. b.
4-1	0,17	4477,4	4499,7	128,6	N. c.- Manch. b. e.
4-2	0,17	4610,0	4648,4	222,6	N. c.- Manch. b. e.
4-3	0,17	4990,6	5014,1	134,4	N. c.- Manch. b. e.

"N. c.- Manch. b" indica no cumple, con manchas blancas y -"N. c. - Manch. b. e." indica no cumple, con manchas blancas excesivas.

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

3.1 ENSAYO DE TRACCIÓN.

Para comparar los resultados de tracción de los materiales ensayados se confeccionó una tabla comparativa de valores medios, tabla V-6. Como algunas probetas rompieron fuera de la zona delimitada por los puntos marcados en la zona calibrada sus valores de elongación porcentual no son representativos de la deformación longitudinal, por lo tanto no fueron considerados en el promedio; además se calculó el porcentaje de reducción de área que tiene en cuenta a todas las probetas en base a las tablas V-1 y V-3.

TABLA V-6: Comparación de valores medios de los materiales 1, 2, 3 y 4.

MATERIAL	CONT. O [ppm]	$\langle \epsilon \rangle$ [%]	$\langle \text{REDUC. A} \rangle$ [%]	$\langle \text{UTS} \rangle$ [Kg/mm ²]	$\langle \text{YS}_{0,2} \rangle$ [Kg/mm ²]
1	2700	21	37	60	48
2	1200	33	41	46	33
3	650	34,5	30,5	32,5	18
4	740	27	30	34	20

TABLA V-7: Dispersiones correspondientes al valor medio de la, elongación porcentual, reducción de área, de la tensión máxima, de la tensión de fluencia correspondientes a los materiales 1, 2, 3 y 4.

MATERIAL	σ_{ϵ}	σ_A	σ_{UTS}	σ_{YS}
1	-	3	1,1	2
2	2,5	3	0	1,5
3	6	1	0,5	1,4
4	-	8	0	0,5

Los materiales 3 y 4 fueron ensayados sólo con el fin de comparar comportamientos. En ambos materiales la elongación porcentual no difiere de la del Zry-4 standard, mientras que la reducción de área es menor en el caso del Circonio. Además estos materiales, respecto del de referencia, tienen menor tensión máxima y tensión de fluencia, tabla V-6; estos resultados son esperables pues no contienen Estaño y la concentración de Oxígeno es menor que en la aleación de Zry-4.

El material 1 presenta valores de tensión máxima y de tensión de fluencia mayores a los del material 2, en 14 y 15Kg/mm² respectivamente, tabla V-6. Los valores de la tabla V-7 indican que ambas diferencias son significativas pues sus valores representan aproximadamente 13 veces la dispersión σ_{UTS} y 7,5 σ_{YS} respectivamente. Por otra parte, la elongación porcentual y la reducción porcentual del área marcan una disminución de la ductilidad del material 1 respecto del material 2, tabla V-6.

3.2. ENSAYO DE CORROSIÓN.

Luego del ensayo de corrosión, el material 4 presentó una capa de óxido blanco no adherente, por lo cual se considera que el incremento de peso medido en las probetas de este material es menor al real. Las probetas del resto de los materiales presentaron una superficie con una capa de óxido negro adherente pero con pequeñas manchas blancas. Si dichas probetas fueron contaminadas con el óxido blanco desprendido

de las primeras el peso posterior al ensayo será mayor al real. Por lo tanto se considera que los resultados de la tabla V-5 indican una cota superior para los materiales 1, 2 y 3 mientras que para el 4 una inferior.

En base a los resultados de la tabla V-5 se calculó los valores medios del incremento de peso en cada material, $\langle \Delta P/A \rangle$, y la dispersión respectiva $\sigma_{\Delta P}$, tabla V-9.

TABLA V-9: Valores medios del incremento en peso y su dispersión para los materiales 1, 2, 3 y 4.

MATERIAL	$\langle \Delta P/A \rangle$	$\sigma_{\Delta P}$
1	26,5	9,2
2	21,2	1,6
3	25,6	6,4
4	161,9	52,9

El material 2 es el que presentó el menor incremento de peso, la menor dispersión y a la vez dicho incremento se encuentra dentro de los valores requeridos por norma ASTM. Estos resultados son esperables ya que la composición química de este material está de acuerdo a lo requerido por la norma ASTM para Zry-4 y cuenta con una dispersión fina de los precipitados en su microestructura. Por otra parte, el hecho que los resultados se encuentren bajo norma indican que el ensayo fue realizado en condiciones adecuadas y que el óxido blanco observado en el material 4 no se debe a problemas operativos.

El material 1 presenta un incremento de peso superior al que presenta el material 2 y al valor máximo establecido por norma. Sin embargo dada la dispersión del valor medio no se puede afirmar que dichas diferencias sean significativas.

El material 3 presenta un incremento de peso y una dispersión similar a la del material 1, por lo tanto en este caso tampoco se puede afirmar que la diferencia de $\langle \Delta P/A \rangle$ respecto del material 2 sea significativa.

Sin embargo, la comparación de los valores de $\langle \Delta P/A \rangle$ de los tres materiales arriba mencionados con el valor del $\langle \Delta P/A \rangle$ y de la dispersión del material 4 muestra una diferencia significativa.

Las probetas denominadas 3 y 4, que provienen de lingotes de Circonio no aleado, difieren entre sí sólo en el templado realizado durante la elaboración del material 3. Por esto, la gran diferencia entre los valores medios de ganancia en peso,

tabla V-9, se considera que se debe a las diferencias entre sus respectivas distribuciones y tamaños de sus precipitados.

Por lo tanto, en este caso, realizar o no un templeado en agua durante la elaboración del material fue el factor principal del incremento en peso. Las variaciones en composición química analizadas (materiales 1, 2 y 3), en particular el contenido de Oxígeno (materiales 1 y 2), provocaron un efecto secundario.

Estos resultados coinciden con los del trabajo reportado por EUCKEN y colaboradores, donde se indica que el efecto de la variación del contenido de Oxígeno entre 1200 a 2000ppm en un Zry-4 en la corrosión uniforme es leve a 500°C mientras que a 400°C no se observan influencias [45].

4. RESUMEN DE RESULTADOS.

- En el material 1 la tensión de fluencia y la tensión máxima son mayores a las correspondientes del material 2, mientras que la elongación porcentual es menor.
- Los valores de tensión de fluencia y tensión máxima del Zry-4 con 2700ppm de Oxígeno son mayores que el valor mínimo especificado para Zry-4 standard.
- El efecto del templeado en agua sobre la resistencia a la corrosión acuosa es el factor principal del incremento en peso. Las variaciones en composición química analizadas provocan un efecto secundario.

CAPÍTULO VI

CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DEL MÉTODO PROPUESTO

Previo a explicar el cálculo realizado se describe cuáles son los materiales que constituirán los compactos en la recuperación de virutas y cuáles son los límites de dichos materiales en sus composiciones químicas impuestas por ASTM para uso nuclear.

1. MATERIALES QUE FORMAN LOS COMPACTOS.

Se considera en este cálculo los siguientes componentes:

- Material base : esponja de Circonio.
- Aleantes: Estaño, Hierro, Cromo y Oxígeno.
- Material a recuperar (reciclo): viruta de Zircaloy-4 con capa de óxido.

El Circonio se incorpora al compacto como esponja de Circonio metálico. La norma ASTM determina el máximo contenido de impurezas en este material para uso nuclear. La especificación de C.N.E.A. E.0.21.001 también fija sus límites para este mismo material [46]. Dichos valores se describen en la tabla VI-1.

El Estaño se adiciona mediante una aleación de Estaño, Hierro y Circonio llamada liga madre o aleación madre. La composición nominal de los aleantes e impurezas no está determinada por norma ASTM por lo tanto se consideró la determinada por especificación de C.N.E.A. E.0.21.002. Esta información se describe en la tabla IV-2.

La especificación de C.N.E.A. antes señalada indica que el Hierro se debe incorporar como alambre SAE 1010 de pureza mínima 99,3% y el Cromo como escamas metálicas de pureza mínima 99,3% [47].

El Oxígeno necesario se considera, en el presente trabajo, que será incorporado por medio del óxido de Circonio que contienen las virutas y no a través del polvo comercial empleado rutinariamente en planta.

Tabla VI-1: Máximo contenido de impurezas en esponja de Circonio para uso nuclear [40], [46].

ELEMENTO	CONTENIDO MÁX. PERMITIDO (especif.) [ppm]	CONTENIDO MÁX. PERMITIDO (ASTM) [ppm]
Al	75	75
B	0,5	0,5
Cd	0,5	0,5
Ca	30	*
C	250	250
Cl	1300	1300
Cr	200	200
Co	20	20
Cu	30	30
Hf	100	100
Fe	1500	1500
Mg	20	*
Mn	50	50
Ni	70	70
N	50	50
O	1100	1400
Pb	130	*
Si	120	120
Na	20	*
Ta	200	200
Ti	50	50
W	50	50
U	3	3
V	50	*

* La norma ASTM no indica límites.

TABLA VI-2: Composición nominal de la aleación madre y valores máximos de impureza [47].

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN
ALEANTES [%]	
Zr	18 ± 2
Fe	5 ± 1
Sn	balance
IMPUREZAS [ppm]	
N	≤ 150
O	≤ 5000

El reciclo son los lotes de virutas generados por mecanizados de barrotes forjados. La composición química del mismo dependerá de cada lote de viruta. Por ejemplo el lote generado a partir del lingote 7-92 tiene una composición química igual a la del lingote promedio (100% de viruta), cap. IV secc.1, la cual se transcribe en la tabla VI-3.

TABLA VI-3: Composición química del reciclo de origen lingote 7-92.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN
ALEANTES [%]	
Sn	1,50
Fe	0,22
Cr	0,105
Cr+Fe	0,325
O	0,185
IMPUREZAS [ppm]	
Al	<50
Pb	<50
B	<0,5
Cl	<20
Co	<20
Hf	<80
C	123
Cu	<40
Mn	<20
Mo	<20
Ni	<40
Nb	<100
Si	<50
N	53
Ti	<30
V	<30
H	15
Ta	<200
W	<20

Por otra parte, como es importante tener presente en el cálculo los límites impuestos a la composición química de lingotes de Zry-4 para uso nuclear, en la tabla VI-4, se describen dichos límite requeridos por norma ASTM [6] y por la especificación de C.N.E.A. [48].

TABLA VI-4: Rango de variación permitido en el contenido de aleantes y límite máximo de impurezas. [6], [48].

ELEMENTO	ESPEC. C.N.E.A CONCENTRACIÓN	ASTM CONCENTRACIÓN
ALEANTES [%]		
Sn	1,20 - 1,70	1,20 - 1,70
Fe	0,18 - 0,24	0,18 - 0,24
Cr	0,07 - 0,13	0,07 - 0,13
Cr+Fe	0,28 - 0,37	0,28 - 0,37
O	0,10 - 0,14	*
IMPUREZAS [ppm]		
Al	75	75
Pb	130	*
Cd	0,5	0,5
B	0,5	0,5
Ca	30	*
Cl	20	*
Co	20	20
Hf	100	100
C	80 - 270	270
Cu	50	50
Mg	20	*
Mn	50	50
Mo	50	*
Na	20	*
Ni	70	70
Nb	200	*
Si	120	120
N	65	65
Ti	50	50
V	50	*
H	25	25
Ta	200	*
W	100	100
U	3,5	3,5

* La norma ASTM no indica rango.

2. ALCANCE DEL RENDIMIENTO DEL MÉTODO.

Para encarar el cálculo del rendimiento del método se debe conocer cuáles de los contaminantes propios de las virutas tienen contenidos superiores a los límites requeridos por norma para un lingote de Zry-4. Estos son los que se deben diluir con agregado de esponja de Circonio hasta que la mezcla final tenga la composición requerida y por lo tanto son los que limitan el porcentaje de viruta a incorporar en un compacto.

En el presente cálculo se considerará al Oxígeno como el contaminante fundamental pues:

- a) es uno de los aleantes y
- b) el contenido total de dicho elemento en las virutas es generalmente superior al máximo requerido. Esto es así debido a que en la práctica industrial se tiende a obtener lingotes con una concentración de Oxígeno de 1200ppm y a que las dimensiones típicas de la capa de óxido de las virutas aporta importantes cantidades de Oxígeno, ya que el 26% en peso del óxido es Oxígeno, tabla VI-6.

Con el criterio adoptado el rango de variación que se calcule, para este aleante, determinará una cota superior para los contenidos máximos del Nitrógeno y del Carbono en las virutas. Estas cotas estarán definidas para que los contenidos de dichos elementos en el material final sean inferiores al límite permitido.

3. DESCRIPCIÓN DEL CÁLCULO REALIZADO.

La condición que se impone en este cálculo es que el contenido total de todos los aleantes del material resultante cumplan con la norma, pues debe ser apto para uso nuclear. Para poder expresar esta condición por medio de ecuaciones matemáticas se fijaron valores para las concentraciones de los aleantes, estas concentraciones son las que se impone que tenga el material final. Al conjunto de los valores antes señalado se lo denomina composición nominal, tabla VI-5.

TABLA VI-5: Composición nominal del lingote de Zry-4.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN [%]
Sn	1,45
Fe	0,21
Cr	0,12
O	0,12

Para determinar el máximo porcentaje de viruta que admite un compacto, sin agregado de óxido de Circonio comercial, se plantea un sistema de ecuaciones de cinco ecuaciones con cinco incógnitas constituido por las ec. VI-1 a VI-5. En dicho sistema las variables desconocidas (masa de esponja de Circonio, de aleación madre, de recicló, de Hierro y de Cromo) se indican en negrita y la nomenclatura de variables y subíndices empleada es la siguiente:

VARIABLES

C: concentración en ppm ($\mu\text{g}/\text{gr}$)
 m: masa en gr
 P: fracción másica (gr/gr)

SUBÍNDICES

AM: aleación madre
 Ox: óxido
 E: esponja
 R: recicló
 I: impureza
 n: valor nominal
 T: total
 Fe: Hierro
 Sn: Estaño
 Cr: Cromo
 O: Oxígeno
 N: Nitrógeno
 C: Carbono

Por ejemplo, C_{FeAM} representa a la concentración de Hierro en la aleación madre expresada en partes por millón.

Sistema de ecuaciones 1:

- Bce. de masa total.

$$m_T = m_R + m_E + m_{AM} + m_{Cr} + m_{Fe} \quad \text{ec. VI-1}$$

- Bce. de masa parcial de Estaño.

$$m_T * C_{\text{Snn}} = m_R * C_{\text{SnR}} + m_E * C_{\text{SnE}} + m_{AM} * C_{\text{SnAM}} \quad \text{ec. VI-2}$$

- Bce. de masa parcial de Oxígeno.

$$m_T * C_{\text{On}} = m_R * C_{\text{OR}} + m_E * C_{\text{OE}} + m_{AM} * C_{\text{OAM}} \quad \text{ec. VI-3}$$

- Balance de masa parcial de Cromo.

$$m_T * C_{\text{Crn}} = m_R * C_{\text{CrR}} + m_E * C_{\text{CrE}} + m_{Cr} * 10^6 \quad \text{ec. VI-4}$$

- Balance de masa parcial de Hierro.

$$m_T * C_{\text{Fen}} = m_R * C_{\text{FeR}} + m_E * C_{\text{FeE}} + m_{AM} * C_{\text{FeAM}} + m_{Fe} * 10^6 \quad \text{ec. VI-5}$$

Donde: el valor de 10^6 surge del cambio de unidades de gr a μg .

Dividiendo por m_T cada una de las ecuaciones se tienen las incógnitas expresadas en fracción másica.

Sistema de ecuaciones 2:

- $1 = P_R + P_E + P_{AM} + P_{Cr} + P_{Fe}$ ec. VI-6
- $C_{Snn} = P_R * C_{SnR} + P_E * C_{SnE} + P_{AM} * C_{SnAM}$ ec. VI-7
- $C_{On} = P_R * C_{OR} + P_E * C_{OE} + P_{AM} * C_{OAM}$ ec. VI-8
- $C_{Crn} = P_R * C_{CrR} + P_E * C_{CrE} + P_{Cr} * 10^6$ ec. VI-9
- $C_{Fen} = P_R * C_{FeR} + P_E * C_{FeE} + P_{AM} * C_{FeAM} + P_{Fe} * 10^6$ ec. VI-10

Despejando P_{Cr} y P_{Fe} de las ecuaciones VI-9 y VI-10 respectivamente se tiene que:

$$P_{Cr} = (C_{Crn} - P_R * C_{CrR} - P_E * C_{CrE}) * 10^{-6} \quad \text{ec. VI-11}$$

$$P_{Fe} = (C_{Fen} - P_R * C_{FeR} - P_E * C_{FeE} - P_{AM} * C_{FeAM}) * 10^{-6} \quad \text{ec. VI-12}$$

De acuerdo a las ec. VI-11 y 12 la fracción másica del Cromo y la del Hierro serán como máximo:

$$P_{Cr} = C_{Crn} * 10^{-6} \quad \text{ec. VI-13}$$

$$P_{Fe} = C_{Fen} * 10^{-6} \quad \text{ec. VI-14}$$

reemplazando por los valores respectivos, tabla VI-5, se tiene que:

$$P_{Cr} = 1200 * 10^{-6} = 0,0012$$

$$P_{Fe} = 2400 * 10^{-6} = 0,0024$$

Considerando que en la ec. VI-6 se tiene cinco términos que deben sumar 1 y dado los valores máximos de P_{Cr} y P_{Fe} es factible despreciar éstos términos en el sistema de ecuaciones 2, resultando el sistema 3 que costa de tres ecuaciones:

Sistema de ecuaciones 3:

- $1 = P_R + P_E + P_{AM}$ ec. VI-15
- $C_{Snn} = P_R * C_{SnR} + P_E * C_{SnE} + P_{AM} * C_{SnAM}$ ec. VI-7
- $C_{On} = P_R * C_{OR} + P_E * C_{OE} + P_{AM} * C_{OAM}$ ec. VI-8

De este sistema se obtiene una expresión de P_R en función de las demás variables desconocidas. Se despeja P_{AM} de la ec VI-7 y como el Estaño en la esponja de Circonio es una impureza puede considerarse que su contenido es cero, por lo tanto resulta que:

$$P_{AM} = (C_{Snn} - P_R * C_{SnR}) / C_{SnAM} \quad \text{ec. VI-16}$$

esta expresión es reemplazada en las ecuaciones VI-15 y VI-8 resultando:

$$1 = P_R + P_E + (C_{Snn} - P_R * C_{SnR}) / C_{SnAM} \quad \text{ec. VI-17}$$

$$C_{on} = P_R * C_{OR} + P_E * C_{OE} + (C_{Snn} - P_R * C_{SnR}) * C_{OAM} / C_{SnAM} \quad \text{ec. VI-18}$$

De la ec. VI-17 se despeja P_E :

$$P_E = 1 - P_R - (C_{Snn} - P_R * C_{SnR}) / C_{SnAM} \quad \text{ec. VI-19}$$

esta última expresión es reemplazada en la ec. VI-18 y finalmente se despeja P_R , resultando:

$$P_R = \frac{C_{on} - (1 - C_{Snn}/C_{SnAM}) * C_{OE} - C_{Snn} * C_{OAM}/C_{SnAM}}{C_{OR} - (1 - C_{SnR}/C_{SnAM}) * C_{OE} - C_{SnR} * C_{OAM}/C_{SnAM}} \quad \text{ec. VI-20}$$

Como la concentración del Estaño en la aleación madre, tabla VI-2, es mayor que la concentración nominal del Estaño, tabla VI-5, en un orden de magnitud esto hace factible desprestigiar términos obteniendo la siguiente ecuación:

$$P_R \approx \frac{C_{on} - C_{OE} - C_{Snn} * C_{OAM}/C_{SnAM}}{C_{OR} - C_{OE} - C_{SnR} * C_{OAM}/C_{SnAM}}$$

ec. VI-21

Esta expresión indica que P_R depende del contenido de Oxígeno en la esponja, en la viruta y en la aleación madre y del valor nominal adoptado para el lingote.

El tercer término del numerador y del denominador de la ec. VI-21, denominados S_1 y S_2 respectivamente, son:

$$S_1 = C_{Sn} * COAM / C_{SnAM} \quad \text{ec. VI-22}$$

$$S_2 = C_{SnR} * COAM / C_{SnAM} \quad \text{ec. VI-23}$$

Como la concentración de Estaño en el reciclaje es muy próxima a la nominal estos términos pueden ser considerados iguales. Para determinar el valor que toman los mismos se considera la situación más desfavorable, que es el caso en que $COAM$ es el máximo permitido, tabla VI-2, y C_{SnAM} es el mínimo en la composición nominal de la aleación madre, tabla VI-2 y por otra parte, que el valor de C_{Sn} sea el máximo permitido, tabla VI-4. Dicho valor es:

$$S_1 = S_2 = 115\text{ppm}$$

Por lo tanto, la ecuación que representa una cota inferior del máximo porcentaje de reciclaje que admite un compacto, teniendo en cuenta que

$$P_R(\%) = 100 * P_R$$

es:

$P_R(\%) \approx \frac{C_{On} - C_{OE} - 115\text{ppm}}{C_{OR} - C_{OE} - 115\text{ppm}} * 100$	ec. VI-24
---	-----------

Esta expresión indica que $P_R(\%)$ será mayor cuanto menor sea el contenido de Oxígeno en la esponja y en las virutas y además cuanto mayor sea la concentración nominal de Oxígeno.

Para determinar el rango de variación del porcentaje de reciclaje se calculó $P_R(\%)$ con la ec. VI-24 para tres valores de concentración nominal de Oxígeno: 1200ppm (que es la adoptada en la planta local), 1400ppm (valor máximo indicado en la especificación C.N.E.A.) y 1600ppm (valor máximo determinado por norma ASTM para semielaborados), los resultados se muestran en las tablas VI-7, VI-8 y VI-9 respectivamente. En cada caso se varió COE desde 600ppm hasta 1000ppm y COR desde 1800 a 4000ppm. El último rango de variación se determinó de acuerdo a los contenidos de Oxígeno medidos en las virutas estudiadas, tablas IV-3 y IV-4, y a los cálculos estimativos que se realizaron para distintas características de las virutas, tabla VI-6.

El cálculo estimativo del contenido de Oxígeno en las virutas de la tabla VI-6 se hizo de acuerdo a lo indicado en el anexo II. El ancho de la viruta se varió entre las dimensiones observadas, 3 a 12mm, y el espesor de la capa de óxido se varió en más del máximo observado en las virutas (Anexo II).

TABLA VI-6: Contenido de Oxígeno en las virutas para distintos anchos de virutas y espesores de capa de óxido.

CONTENIDO DE OXÍGENO EN VIRUTAS [ppm]			
ANCHO DE VIRUTA [mm]	ESPESOR DE CAPA DE ÓXIDO [µm]:		
	40	60	80
3	2710	3400	4133
6	1933	2300	2667
9	1689	1933	2178
12	1567	1750	1933

TABLA VI-7: Máximo porcentaje de recicló con Con 1200ppm

MÁXIMO PORCENTAJE DE RECICLO						
Coe [ppm]	Cor [ppm]:					
	1800	2000	2500	3000	3500	4000
600	45	38	27	21	17	15
700	39	32	23	18	14	12
800	32	26	18	14	11	9
900	24	19	12	9	7	6
1000	12	10	6	5	4	3

TABLA VI-8: Máximo porcentaje de recicló con Con 1400ppm.

MÁXIMO PORCENTAJE DE RECICLO.						
Coe [ppm]	Cor[ppm]:					
	1800	2000	2500	3000	3500	4000
600	63	53	38	30	25	21
700	59	49	35	27	22	18
800	55	45	31	23	19	16
900	49	39	26	19	15	13
1000	42	32	20	15	12	10

TABLA VI-9: Porcentaje de recicló con Con 1600ppm.

MÁXIMO PORCENTAJE DE RECICLO.						
CoE [ppm]	CoR[ppm]:					
	1800	2000	2500	3000	3500	4000
600	81	69	50	39	32	27
700	80	66	46	36	30	25
800	77	63	42	33	26	22
900	74	59	39	29	24	20
1000	71	55	35	26	20	17

Estos resultados indican que el porcentaje de virutas que admite un compacto varía entre un 3% y un 81% considerando la situación más exigente (menor concentración nominal de Oxígeno Con=1200ppm, máxima concentración en la esponja, CoE=1000ppm, y máxima en la viruta, CoR=4000ppm) y la menos restrictiva (mayor concentración nominal, Con=1600ppm, menor contenido en la esponja, CoE = 600ppm, y menor contenido en el recicló, CoR = 1800ppm).

Sin embargo, para el caso de contenidos típicos de esponja, 800ppm, y para el rango de variación determinado en las virutas, 1800 a 3000ppm, el porcentaje de recicló varía entre 33 y 77% para Con = 1600ppm; entre 23 y 55% para Con = 1400ppm y de 14 a 32% si Con = 1200ppm. De estos tres rangos de variación se adoptará como "rendimiento del método propuesto" el definido para Con = 1200ppm pues ésta es la concentración nominal fijada en la práctica industrial y el rango que define es el más conservativo.

Por lo tanto, el rendimiento del método propuesto es de 14% a 32% considerando al Oxígeno como contaminante fundamental.

4. CÁLCULO DEL CONTENIDO MÁXIMO DE CARBONO Y NITRÓGENO EN LAS VIRUTAS.

De acuerdo al rango de variación del rendimiento adoptado se calculará cuáles son los máximos contenidos de Carbono y de Nitrógeno que pueden tener las virutas para que al mezclarlas con esponja y aleantes el contenido de Nitrógeno y Carbono del material resultante sea inferior al máximo permitido.

Para realizar el cálculo antes señalado se plantea el balance de masa parcial para el Nitrógeno y Carbono, ec VI-25 y ec. VI-26 respectivamente.

$$C_{NT} = P_R * C_{NR} + P_E * C_{NE} + P_{AM} * C_{NAM} \qquad \text{ec. VI-25}$$

$$C_{CT} = P_R * C_{CR} + P_E * C_{CE} + P_{AM} * C_{CAM} \qquad \text{ec. VI-26}$$

Despejando C_{NR} y C_{CR} de estas ecuaciones se tiene:

$$C_{NR} = (C_{NT} - P_E * C_{NE} - P_{AM} * C_{NAM}) / P_R \qquad \text{ec. VI-27}$$

$$C_{CR} = (C_{CT} - P_E * C_{CE} - P_{AM} * C_{CAM}) / P_R \qquad \text{ec. VI-28}$$

Para estimar C_{NR} y C_{CR} , manteniendo un criterio conservativo, se considera que:

- a) la concentración total de Nitrógeno y Carbono será la correspondiente al valor máximo permitido en un lingote de Zry-4, tabla VI-4,
- b) el contenido de Nitrógeno y Carbono en la esponja será igual al valor máximo permitido en este material, tabla VI-1,
- c) la concentración del Nitrógeno en la aleación madre será igual a la máxima permitida en dicha aleación, tabla VI-2,
- d) la C_{CAM} no está especificada como impureza en la aleación madre pero será estimada sabiendo que el Carbono en este material proviene de la esponja de Circonio y que dicha esponja constituye como máximo un 20% de la aleación madre. Por lo tanto, si el contenido de Carbono en la esponja es el máximo permitido, 250ppm, la cantidad de este elemento en la aleación madre será de 50ppm, y
- e) los valores que toman P_E y P_{AM} para los valores límites del rango de variación determinado para P_R se calcularán empleando las ecuaciones VI-16 y VI-15.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI-10.

TABLA VI-10: Máximos contenidos de Carbono y Nitrógeno que admite el reciclo de acuerdo al rango de variación del rendimiento.

ELEMENTO [ppm]	RENDIMIENTO	
	32%	14%
N	90	150
C	300	415

Los resultados indican que, para el rendimiento adoptado, el reciclaje puede contener como máximo entre 90 y 150ppm de Nitrógeno y entre 300 y 415ppm de Carbono para que los contenidos de dichas impurezas en el material final sean inferiores a los máximos permitidos.

En resumen, si se parte de una esponja con contenido típico de Oxígeno, 800ppm, y con los máximos contenidos de Nitrógeno y Carbono permitidos, 50ppm y 250ppm respectivamente, es posible recuperar:

- a) un 32% de virutas que contienen como máximo 1800ppm de Oxígeno, 90ppm de Nitrógeno y 300ppm de Carbono.
- b) un 14% de virutas cuyo máximo contenido de Oxígeno, Nitrógeno y Carbono es: 3000ppm, 150ppm y 415ppm respectivamente.

Estos resultados no implican que existan limitaciones a la posibilidad de recuperación de virutas con contenido de contaminantes superiores a los máximo indicados. Si se presenta dicha situación el porcentaje de recuperación será menor al indicado.

5. PROPUESTA DEL CÁLCULO DE CARGA A REALIZAR EN LA RECUPERACIÓN DE LAS VIRUTAS CON CAPA DE ÓXIDO.

En el cálculo realizado se despejaron ecuaciones que pueden ser utilizadas para encarar el cálculo de carga en la recuperación de las virutas. En el presente trabajo se propone que dicho cálculo se realice según la siguiente secuencia de operaciones:

- 1. Determinar P_R , P_E y P_{AM} con las ecuaciones VI-21, VI-19 y VI-16.
- 2. Calcular la fracción de Hierro y Cromo necesarias con las ecuaciones VI-11 y VI-12.
- 3. Verificar que la concentración de cada una de las impurezas que tendrá el material resultante sea compatible con lo requerido por norma. Para ello se debe calcular el contenido de cada impureza con la ec. VI-29 y luego cotejarlo con los valores de la tabla VI-4.

$$C_{IT} = P_R * C_{IR} + P_E * C_{IE} + P_{AM} * C_{IAM} \quad \text{ec. VI-29}$$

3-1 Si la concentración de una o más impurezas supera el límite máximo se procederá a:

- a. Calcular nuevamente las fracciones de esponja de Circonio y recicló a mezclar resolviendo el sistema de ecuaciones formado por la ec. VI-15 y VI-29 donde no será modificada la fracción másica de la aleación madre; este cálculo se realizará para cada una de dichas impurezas.
- b. Seleccionar de los valores de P_R y P_E determinados en el punto a el que tenga el menor valor de P_R .
- c. Calcular nuevamente P_{AM} , ec VI-16 con los valores de P_R y P_E determinados en el punto b y seguir el cálculo que indica el punto 2.
- d. Calcular la fracción de óxido que es necesario adicionar para que el material contenga 1200ppm con la ec. VI-30. En dicha ecuación el valor 0,26 es la fracción másica de Oxígeno en el óxido y 10^6 surge del cambio de unidades de gr a μg .

$$P_{ox} = \frac{C_{on} - C_{or} - P_E * C_{OE} - P_{AM} * C_{OAM}}{0,26 * 10^6} \quad \text{ec. VI-30}$$

- e. El conjunto de valores determinados en b, c y d son los que deben ser empleados en la fabricación de los compactos.

3-2 Si los contenidos de todas las impurezas cumplen la norma, las fracciones másicas determinadas en los puntos 1 y 2 son las que deben emplearse en la fabricación de los compactos.

6. RESUMEN DE RESULTADOS.

- El máximo porcentaje de viruta factible de incorporar a la aleación, cuando se parte de una esponja de concentración $C_{OE} = 800\text{ppm}$ y se requiere una concentración en lingote final $C_{on} = 1200\text{ppm}$, varía entre 14% y 32% cuando C_{or} varía entre 3000ppm y 1800ppm.
- Para mantener este rango de variación del rendimiento los contenidos máximos de Nitrógeno en el recicló deberán variar entre 150ppm y 90ppm y los de Carbono entre 415ppm y 300ppm dependiendo del contenido de Oxígeno en las virutas.

CAPÍTULO VII

DISCUSIÓN FINAL DE LOS RESULTADOS

Esta discusión constará de dos partes. La primera analizará los resultados obtenidos respecto a la factibilidad de recuperación por el método propuesto y la segunda analizará los resultados de las mediciones de las propiedades del material.

1. FACTIBILIDAD DE APLICACIÓN DEL MÉTODO DE RECUPERACIÓN PROPUESTO

1.1. CONTAMINANTES DE LAS VIRUTAS Y MAGNITUD DE LA CONTAMINACIÓN.

El análisis realizado de la composición química de los lingotes industriales, de las virutas acondicionadas y de los lingotes de planta piloto, cap. IV secc. 1, confirma que las virutas estudiadas están contaminadas sólo por Oxígeno y Nitrógeno y que los restos de lubricante adheridos a ellas incrementan el contenido de Carbono del lingote resultante. Por lo tanto, desde el punto de vista de la recuperación, estos tres elementos son los únicos contaminantes de las virutas.

El incremento en el contenido de Carbono, que varía entre 40ppm a 72ppm, es pequeño respecto del máximo de 270ppm permitido en el Zry-4. Estos valores también son substancialmente menores a los determinados en las virutas sin acondicionar, por lo tanto, el método de limpieza empleado en el acondicionamiento de las virutas es adecuado. De ser necesario disminuir aún más el rango de contenido arriba determinado se considera factible realizarlo con una o más etapas adicionales de lavado pues en los acondicionamientos realizados se empleó sólo una etapa de lavado.

El incremento del contenido de Nitrógeno, en el lingote denominado promedio, es de 26ppm respecto del material origen y aún cuando representa un 40% del límite máximo permitido, en el presente caso no es suficiente para alcanzar dicho límite.

Sin embargo, si los contenidos de Carbono y Nitrógeno de un lingote industrial son cercanos a los límites máximos permitidos, los contenidos de dichos elementos en las virutas, que se generen de este material, serán superiores a dicho límite máximo.

Finalmente el contenido de Oxígeno, como era previsible, supera el valor máximo especificado y para una viruta oxidada, de 8mm de ancho y con una capa de 20µm de espesor promedio, dicho incremento es de 700ppm aproximadamente y en consecuencia normalmente superará el valor máximo de 1600ppm para contenidos típicos de 1200ppm en lingotes de Zry-4.

Por lo tanto si la viruta oxidada es cuidadosamente recolectada y adecuadamente desengrasada, el Oxígeno, el Nitrógeno y el Carbono son los únicos contaminantes y los contenidos de los mismos en las virutas acondicionadas pueden llegar a superar los límites máximos permitidos para lingotes de Zry-4 calidad nuclear.

1.2. ANÁLISIS DE LA DISOLUCIÓN DEL ÓXIDO DURANTE LA FUSIÓN.

La verificación experimental de la disolución del óxido se realizó en el lingote B a través de la búsqueda de partículas de óxido no disueltas y de la evaluación del comportamiento mecánico del material resultante. Para esta última evaluación se emplearon diferentes técnicas tales como medidas de microdureza Vickers, dureza Brinell y también se realizaron ensayos de tracción.

Para la búsqueda de partículas de óxido no disueltas se fijó un tamaño mínimo de partícula factible de ser identificada en forma segura a nivel de microscopio óptico. Este tamaño mínimo asegura su diferenciación de cualquier otra irregularidad superficial. De acuerdo a los lentes empleados en el microscopio y a las características del óxido se fijó que el tamaño mínimo de reconocimiento de partículas de óxido es 10µm.

La inspección metalográfica de toda la superficie pulida del lingote B no permitió detectar partículas de 10µm o mayores que presenten las características metalográficas del óxido.

Por otra parte las observaciones con MEB de las probetas de zonas con mayor probabilidad de existencia de partículas de óxido indican que:

- a) en la zona cercana al rechupe sólo se detectan partículas cuyas dimensiones varían entre 5 y 10µm que, de acuerdo a los resultados del análisis realizado con EDAX, son compuestos de Cloro,
- b) en la zona de inicio de fundición, donde se observa una estructura diferente a la del resto del material debido a la contaminación con Hierro, tampoco se observan partículas de las características que presenta el óxido y
- c) en forma similar, en la probeta que representa la zona de estado estacionario tampoco se aprecian partículas de esas dimensiones ni características.

Las medidas de microdureza Vickers realizadas con cargas de 100gr, tablas IV-24 y IV-25, arrojaron valores que son mucho menores que los correspondientes a la zona enriquecida en Oxígeno y a los de la zona del óxido, tabla AII-1. Esto indica

la ausencia de zonas de alta concentración de Oxígeno y/o de partículas de óxido en las zonas ensayadas.

En resumen, la inspección con microscopio óptico de toda la superficie y la observación con MEB de probetas críticas indican que no existen partículas de óxido mayores a $10\mu\text{m}$. Si se tiene en cuenta que el tamaño de partícula del óxido añadido varía entre 20 y $70\mu\text{m}$ se puede afirmar que, al no detectarse partículas de como mínimo $10\mu\text{m}$, hubo un proceso de disolución durante la fusión. Dicha disolución será de 85% si las partículas de óxido reducen sus dimensiones desde $20\mu\text{m}$ iniciales hasta $10\mu\text{m}$ finales y de más de 99% si se reducen las dimensiones desde $70\mu\text{m}$ a los $10\mu\text{m}$ de tamaño mínimo detectable.

La verificación de la disolución del óxido por medio del comportamiento mecánico del material se realizó comparando las propiedades mecánicas del material del lingote B con el de un Zry-4 standard. En la literatura existen trabajos realizados para determinar el efecto del contenido de Oxígeno en solución sólida en las propiedades mecánicas del Circonio [49] y aleaciones del Circonio (Zr-Cu [17] y Zry-2 [50]).

Los resultados de estos trabajos indican que a temperatura ambiente el incremento del contenido de Oxígeno en solución sólida aumenta la tensión de fluencia, la tensión máxima y que reduce la ductilidad. Por lo tanto, el material del lingote B debería tener mayor resistencia mecánica que el Zry-4 standard si el óxido estuviera total o parcialmente disuelto, y similar en caso contrario.

Los resultados de los ensayos de tracción, cap. V secc. 2, indican que el material 1, chapa procedente del lingote B, tiene mayor tensión de fluencia y tensión máxima y a la vez menor ductilidad que el material 2 (Zry-4 standard). Asimismo, los resultados de dureza Brinell, cap. IV secc. 4, y microdureza Vickers, cap. IV secc. 5, indican que el lingote B es más duro que un lingote de Zry-4 de uso nuclear.

De acuerdo a estos resultados es factible afirmar que el material del lingote B contiene más Oxígeno en solución sólida que un Zry-4 standard, y por lo tanto que hubo disolución del óxido de Circonio durante la fusión de dicho lingote.

En la fig. VII-1, se representa la tensión de fluencia del Zr y del Zry-2 en función del contenido de Oxígeno en solución sólida en ambos materiales. Las mismas fueron graficadas a partir de datos tomados de los trabajos antes mencionados, tabla VII-1. Se observa que los datos pueden ser

representados por rectas prácticamente paralelas entre sí en el rango de concentraciones que se está estudiando.

TABLA VII-1: Tensión de fluencia, $YS_{(0,2)}$, del Zr [49], Zry-2 [50] para distintos contenidos de Oxígeno.

CONT. OXÍGENO [ppm]	Zr	Zry-2
900	-	42
1000	16	-
2000	30	52
3000	41	-
3400	-	68

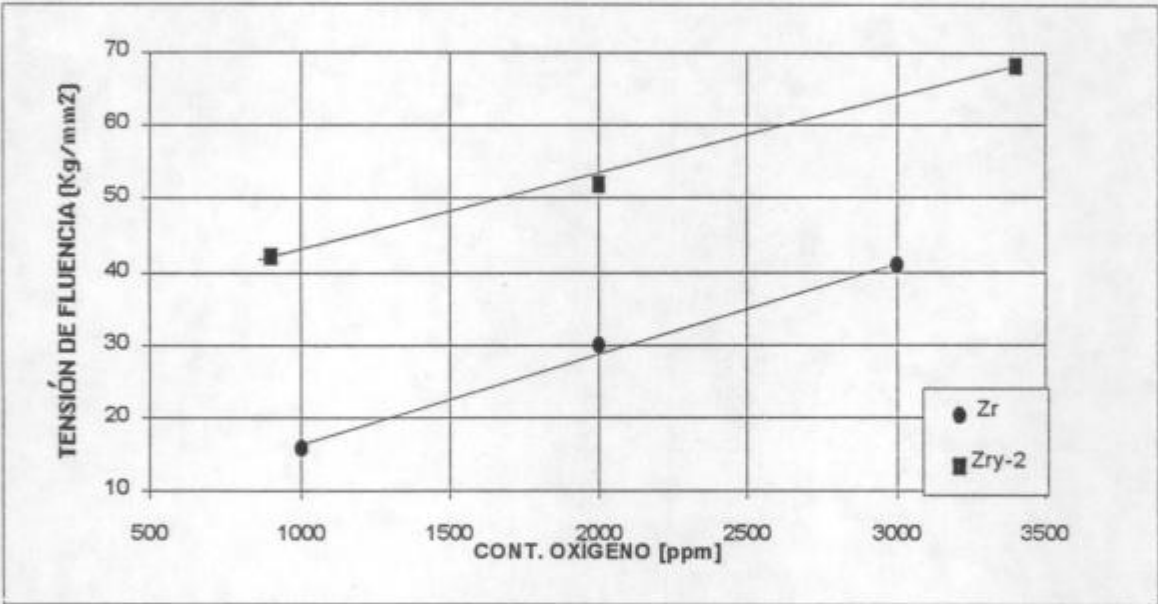


FIG. VII-1: Tensión de fluencia en función del contenido de Oxígeno del Zr y Zry-2.

Si se asume que el Zry-4 tiene una pendiente, m_{ys} , de endurecimiento por contenido de Oxígeno en solución sólida similar a la observada en los materiales de la fig. VII-1, es factible calcular la diferencia de contenido de Oxígeno en solución sólida, ΔC_{Os} , entre el lingote B y el material de origen, lingote 7-92, conociendo la diferencia de tensión de fluencia, ΔYS , entre los mismos materiales. Es decir:

$$\Delta C_{Os} = \Delta YS / m_{ys}$$

ec. VII-1

En base a este valor calculado se podrá estimar el porcentaje de disolución del óxido, D(%), en el lingote B.

$$D(\%) = (\Delta C_{os} / \Delta C_{ot}) * 100$$

ec. VII-2

donde:

ΔC_{ot} : diferencia de contenido total de Oxígeno entre el lingote B y el lingote 7-92. El contenido total de Oxígeno tiene en cuenta al Oxígeno que está en solución sólida y al del óxido.

Para estimar D(%), ec. VII-2, los valores de ΔC_{os} y ΔC_{ot} se calcularon respecto del material 2 ya que éste y el lingote 7-92 tienen igual concentración de Oxígeno, tabla V-6 y IV-1. Por lo tanto:

- La diferencia ΔC_{ot} será igual a 1500ppm, tabla V-6.
- La diferencia ΔC_{os} , ec. VII-1, se calculará con el valor de ΔYS correspondiente a los materiales 1 y 2 (15Kg/mm², tabla V-6) y las pendientes m_{ys} del Zr y del Zry-2 (0,0125Kg/mm²ppm y 0,010Kg/mm²ppm respectivamente).

Los resultados del incremento de contenido de Oxígeno en solución sólida en el material del lingote B y del porcentaje de disolución se presentan en la tabla VII-2.

TABLA VII-2: Porcentaje de disolución del óxido en función del valor de la pendiente m_{ys} .

m_{ys} [Kg/mm ² ppm]	ΔC_{os} [ppm]	C. DE OXÍGENO FINAL EN SOL. SÓLIDA [ppm].	D (%)
0,010	1500	2700	100
0,0125	1200	2400	80

Estos resultados indican que ΔC_{os} varía entre 1200 y 1500ppm y que la disolución del óxido de Circonio correspondiente varía entre 80 y 100%.

Si D(%) fuera del 70%, ΔC_{os} sería igual a 1050ppm y, para la ΔYS correspondientes a los materiales 1 y 2 de 15Kg/mm², la pendiente sería 0,014 Kg/mm²ppm. Esta pendiente es mayor a las observadas en las rectas de tensión de fluencia del Zr y Zry-2; gráficamente, fig. VII-2, se aprecia que una recta con

dicho valor de pendiente no sigue la tendencia que presentan las rectas de las aleaciones antes mencionadas. Por lo tanto, para que los materiales 1 y 2 tengan comportamientos similares a estas aleaciones el porcentaje de disolución del óxido deberá estar comprendido entre 80% y 100%.

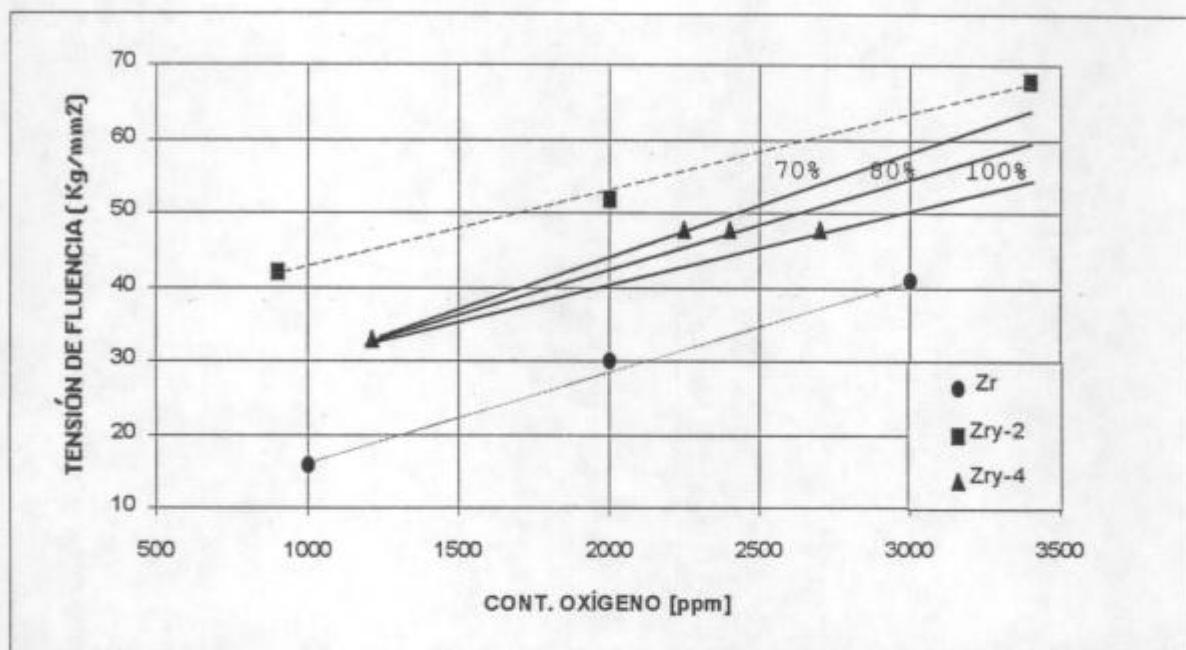


FIG. VII-2: Tensión de fluencia en función del contenido de Oxígeno para el material estudiado, Zry-4.

En resumen, los cálculos de tiempos requeridos para la disolución total del óxido realizados en el capítulo II, las observaciones metalográficas realizadas en el lingote B y la evaluación del comportamiento mecánico del material, indican que el óxido de Circonio en el lingote B, proveniente de la cascarilla de las virutas y del polvo añadido, se disolvió entre un 80% y un 100% durante la fusión. Por lo tanto se asume con un criterio conservativo que la disolución del óxido en el lingote B es del 80%.

En base a estos resultados y a que los tiempos de permanencia en estado líquido de un lingote industrial son 6 veces mayores a los de planta piloto (cap. II), se puede prever que durante la fusión de un lingote industrial 100% de viruta la disolución del óxido será total.

1.3. RENDIMIENTO DEL MÉTODO DE RECUPERACIÓN.

La importancia de la determinación del rendimiento se basa en que es un indicador de la factibilidad de aplicación práctica.

De acuerdo a los cálculos realizados, cap. VI, se adoptó como rendimiento del método el rango que varía entre el 14 y 32%. Es decir que este porcentaje de viruta podrá ser incorporado a la aleación en una sola operación de fusión.

Esto no implica que porcentajes mayores o menores a este rango no puedan ser empleados en la práctica industrial, sino que estos valores representan los casos más frecuentes o más probables.

Por ejemplo, valores mayores al 32% pueden ser incorporados si se acepta un contenido nominal de Oxígeno mayor a los 1200ppm en la aleación final, o si se parte de una esponja con menor contenido de Oxígeno que 800ppm. Valores inferiores al 14% son también factibles de recuperar incorporando al compacto una fracción de óxido de Circonio adecuada para que la concentración final de la aleación sea la deseada.

2. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL DE ALTO CONTENIDO DE OXÍGENO.

Debido a que es factible que en la aplicación industrial del método sea necesario fundir lingotes 100% de virutas y posteriormente reducir en caliente sus dimensiones, se evaluó la deformabilidad en caliente y en frío del material del lingote B. La importancia de contar con estas operaciones en la secuencia de recuperación se debe a que la fusión permite homogeneizar la composición química del material y contar así con muestras representativas del lote de viruta. La reducción de las dimensiones de este tipo de lingotes será necesaria para incorporar este material a la secuencia tradicional de fundición sin pérdida de material por mecanizado (ver cap. IX).

Se observó, cap. V secc. 1, que este material puede ser laminado en caliente hasta un 90% de reducción de área, como mínimo; y que también es factible su laminación en frío, pero se debe tener el cuidado de evitar el desarrollo de fisuras aún a deformaciones inferiores al 50%.

De acuerdo a los resultados del ensayo de tracción, cap. V secc. 2, el material del lingote B tiene una tensión de fluencia y una tensión máxima superior a la del Zry-4 standard en 15 y 14Kg/mm² respectivamente y por lo tanto mayores al mínimo requerido por la norma ASTM, tabla V-2.

Por otra parte, es importante señalar que la ductilidad de dicho material con 2400ppm de Oxígeno en solución sólida es ligeramente inferior a la de chapas de Zry-4 standard, pero superior al valor mínimo de 15% requerido por la especificación C.N.E.A. para chapas y flejes, tabla V-2. Es decir que un Zry-4 con dicho contenido de Oxígeno mantiene una ductilidad aceptable.

Finalmente la resistencia a la corrosión acuosa de este material templado, chapa del lingote B, no es mayormente afectada por el mayor contenido de Oxígeno en solución sólida.

Como resumen de la discusión final se puede señalar que, dado que:

- 1) es factible reducir el contenido de lubricante en las virutas,
- 2) los únicos contaminantes propios de las virutas son el Nitrógeno, Carbono y Oxígeno
- 3) los contenidos de estos tres contaminantes propios de las virutas pueden superar los límites máximos permitidos y
- 4) que es posible la disolución total de la capa de óxido de las virutas durante la fusión de un lingote industrial

el método propuesto es apto para la recuperación del material estudiado. Es decir es factible recuperar las virutas de Zry-4 con óxido de Circonio adherido acondicionándolas y fundiéndolas junto con esponja de Circonio y demás componentes obteniendo un lingote de Zry-4 de calidad nuclear. Los porcentajes de cada componente deben ser determinados en cada caso por el cálculo de carga propuesto.

Por otra parte, como es factible la deformación en caliente de un material proveniente de un lingote de 100% de viruta, la secuencia de recuperación industrial puede contar con una operación de fusión de lingotes 100% de virutas y una posterior reducción de sus dimensiones que permitiría un cálculo de carga más preciso.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES

De acuerdo a la discusión de los resultados obtenidos de las experiencias realizadas se puede concluir que:

- Los procedimientos de limpieza empleados en el acondicionamiento de las virutas reducen significativamente el contenido de lubricante. El contenido de grasa residual en las virutas acondicionadas es inferior a 140mg por kilo de viruta (140ppm).
- El control de limpieza con el equipo Soxhlet puede ser empleado para determinar el punto final del procedimiento de limpieza ya que permite estimar una cota superior del Carbono que contiene el material refundido.
- El material resultante luego del proceso de recuperación del barro marrón es óxido de Circonio de estructura monoclinica.
- Los únicos contaminantes propios de las virutas son el Oxígeno, el Nitrógeno y el Carbono.
- El Oxígeno es el único contaminante cuyo contenido en las virutas normalmente supera el valor máximo permitido.
- Los contenidos de Nitrógeno y de Carbono en las virutas estudiadas serán superiores al valor máximo permitido si las concentraciones de los mismos en el lingote industrial de origen son cercanas a dichos límites máximos.
- El óxido de Circonio que contienen las virutas se disuelve como mínimo en un 80% durante la fusión en las condiciones de operación de un equipo de fundición de planta piloto y se prevé un 100% en un lingote fundido en planta industrial.

- El rendimiento del método varía entre 14% y 32% si se pretende obtener un lingote cuya composición nominal de Oxígeno sea 1200ppm.
 - El porcentaje de cada uno de los componentes a incorporar en un compacto deben ser determinados en cada ocasión, en base a la secuencia de cálculos propuesto.
 - El material resultante de un lingote refundido de 100% de virutas, cuyo único contaminante que no cumple la norma ASTM B-350 es el Oxígeno con 2400ppm en solución sólida, puede ser laminado en caliente como mínimo en un 90% de reducción de área. También es factible su laminación en frío, pero se debe tener el cuidado de evitar el desarrollo de fisuras aún a deformaciones inferiores al 50%.
 - La resistencia a la corrosión acuosa del material antes señalado no es mayormente afectada por el mayor contenido de Oxígeno.
- El método propuesto es apto para recuperar virutas con capa de óxido y obtener un lingote de Zry-4 adecuado para uso nuclear.

CAPÍTULO IX

PROPUESTA DE SECUENCIAS DE RECUPERACIÓN A SER EMPLEADA A NIVEL INDUSTRIAL

De acuerdo a las conclusiones obtenidas en el presente trabajo, se proponen dos secuencias de operaciones a seguir en escala industrial para recuperar las virutas oxidadas aplicando el método propuesto. En dichas secuencias las dos primeras operaciones son comunes a ambas, fig. IX-1, las mismas consisten en:

1. **Cortar** los manojos de viruta (de manera de tener pequeñas placas) para facilitar su lavado, homogeneizado y compactado.
2. **Acondicionar las virutas** (lavado, enjuague y secado) y controlar la eficiencia del procedimiento para minimizar y estimar la contaminación por Carbono.

- SECUENCIA 1. Fundición de lingote 100% de virutas oxidadas.

3. **Compactar, soldar y fundir** las virutas para obtener un lingote tamaño industrial.
4. **Analizar químicamente** el lingote obtenido para conocer su composición, especialmente el contenido de Oxígeno, Nitrógeno y Carbono.
5. **Forjar en caliente** el lingote para igualar su diámetro al de los electrodos de primera fusión.
6. **Realizar un cálculo de carga** para determinar las proporciones para formar los compactos de lingote de viruta, esponja y aleantes, de forma tal de obtener un nuevo lingote en especificación.
7. **Cortar el lingote forjado en discos finos** y de altura acorde al cálculo de carga. Compactar esponja y aleantes en las proporciones que resultan del cálculo de carga.

8. **Soldar** intercalando discos finos y compactos en un nuevo electrodo.

9. **Fundir el último electrodo** para obtener un lingote de primera fusión similar a los habituales en plantas industriales.

- **SECUENCIA 2. Fundición directa de virutas y demás componentes.**

3. **Analizar químicamente la viruta** cortada y homogeneizada por mezclado con el objeto de conocer su composición química, especialmente los contenidos de Oxígeno, Nitrógeno y Carbono.

4. **Realizar un cálculo de carga** para determinar las proporciones de viruta, esponja y demás componentes a ser compactadas.

5. **Compactar** los componentes en las proporciones determinadas.

6. **Soldar** los compactos en un nuevo electrodo.

7. **Fundir el electrodo** resultante en un lingote de primera fusión con valores en especificación.

Se propone como trabajo futuro optimizar cada operación y determinar los valores de los parámetros a ser empleados en cada una de ellas.

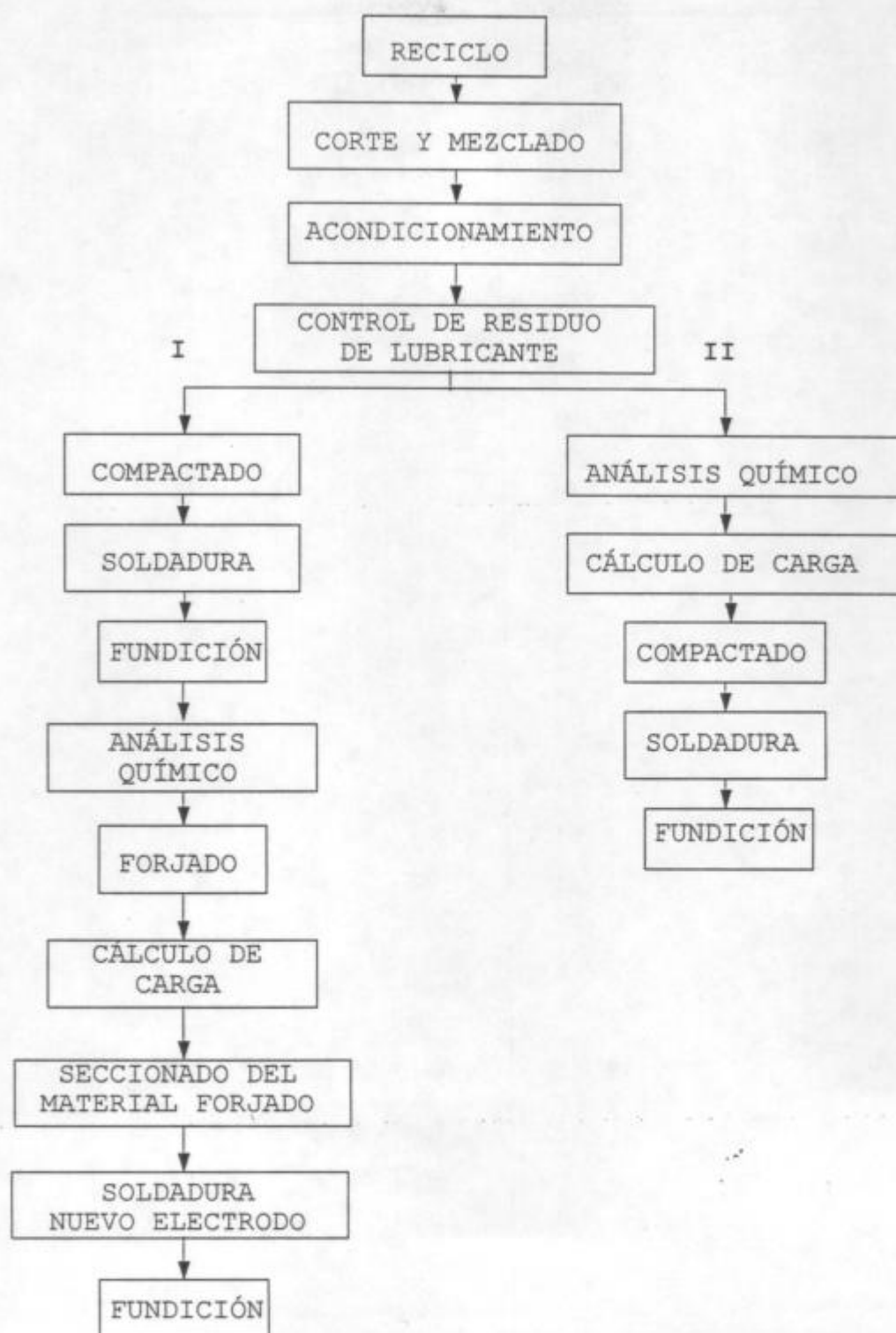


FIG. IX-1: Esquema de las secuencias de operaciones a seguir para la recuperación de virutas con capa de óxido.

ANEXO I

PROCESO DE OBTENCIÓN DE ESPONJA DE CIRCONIO

En el proceso de obtención de esponja de Circonio existe una etapa fundamental, la reducción a Circonio, que es la que le da el nombre al método. Las alternativas de reducción más importantes son: la electrólisis de sales fundidas, la reducción de tetracloruro de Circonio por Magnesio (magnesioterapia) y la reducción por Sodio [2].

En este anexo se describe el proceso que usa como método de reducción la magnesioterapia, llamado comúnmente proceso Kroll. Dicho proceso es usado en escala industrial para obtener Circonio metálico y dúctil es decir de bajo contenido en Nitrógeno y Oxígeno. Se parte de arena de Circonio y se obtiene esponja de Circonio libre de impurezas. En caso de uso con fines nucleares, incluye una etapa de separación de Hafnio [2].

El proceso Kroll tal como es aplicado en la obtención del Circonio consta de las siguientes etapas principales:

1. CARBURACIÓN.

La arena de Circonio, que básicamente está formada por óxido de Circonio (ZrO_2), óxido de Hafnio (HfO_2) y sílice (SiO), es descompuesta por vía seca en un horno de arco obteniéndose así un carburo o carbonitruro de Circonio. Este método permite la eliminación de la sílice que se encuentra como monóxido (SiO), ya que se volatiliza gracias a las altas temperaturas alcanzadas en un horno de arco.

La reducción del silicato de Circonio por el Carbono se realiza según las siguientes reacciones principales:



2. CLORACIÓN.

El carburo de la etapa anterior se trata con Cloro para obtener tetracloruro de Circonio (Cl_4Zr). Esta reacción es exotérmica, se realiza a 500°C y una vez comenzada se sostiene por sí misma. Los vapores de Cl_4Zr son recolectados en un condensador. Las impurezas Hierro, Aluminio, Titanio, como el resto de Silicio que podría haber quedado, también forman cloruros. Para eliminar estas impurezas se mantiene el vapor recolectado a una temperatura superior a la de condensación de estos cloruros, permitiendo así sólo la condensación del Cl_4Zr . Sin embargo el Hafnio no es eliminado en la etapa de carburación ni en la de cloración, éste se encuentra en el Cl_4Zr en similares proporciones que en el mineral de partida.

3. PURIFICACIÓN.

El tetracloruro obtenido es tratado a fin de separarlo de las impurezas que no han sido eliminadas en las etapas anteriores, existiendo para ello diferentes métodos. El más usado, en la producción industrial, es la sublimación bajo atmósfera de Hidrógeno. El tetracloruro de Circonio sublima bajo presión atmosférica a 331°C . Esta operación de sublimación permite eliminar al Oxígeno, presente en compuestos no volátiles como oxiclорuro hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) o el óxido de Circonio (ZrO_2), como así también de ciertas impurezas metálicas (Hierro, Cromo, eventualmente Thorio y Uranio). La atmósfera de Hidrógeno se usa para reducir el cloruro férrico a cloruro ferroso, que no es volátil en las condiciones de operación, lo mismo sucede con el Cromo.

4. SEPARACIÓN DE HAFNIO.

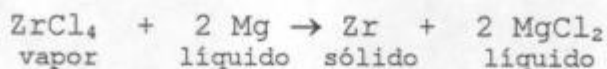
Si el material que se produce es para uso nuclear se debe reducir el contenido de Hafnio debido a que éste elemento presenta una fuerte absorción a los neutrones. Existen diferentes métodos de separación Circonio-Hafnio como por ejemplo destilación fraccionada, precipitación fraccionada, cristalización fraccionada, etc. Generalmente el producto obtenido es el Hidróxido de Circonio que luego es calcinado obteniéndose así óxido de Circonio.

5. CLORACIÓN.

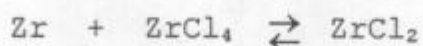
En esta etapa nuevamente se clora el producto obtenido de la etapa anterior (ZrO_2), ya sea por carburación y luego cloración o cloración en presencia de Carbono. Se obtiene nuevamente tetracloruro de Circonio pero esta vez puro.

6. REDUCCIÓN.

La reducción se realiza, en atmósfera inerte, entre los vapores de tetracloruro de Circonio y el Magnesio líquido siguiendo la ecuación:



La cantidad de Magnesio se calcula de acuerdo a la ecuación anterior con un exceso del 20% a fin de asegurarse la reducción total y evitar la siguiente reacción indeseable:



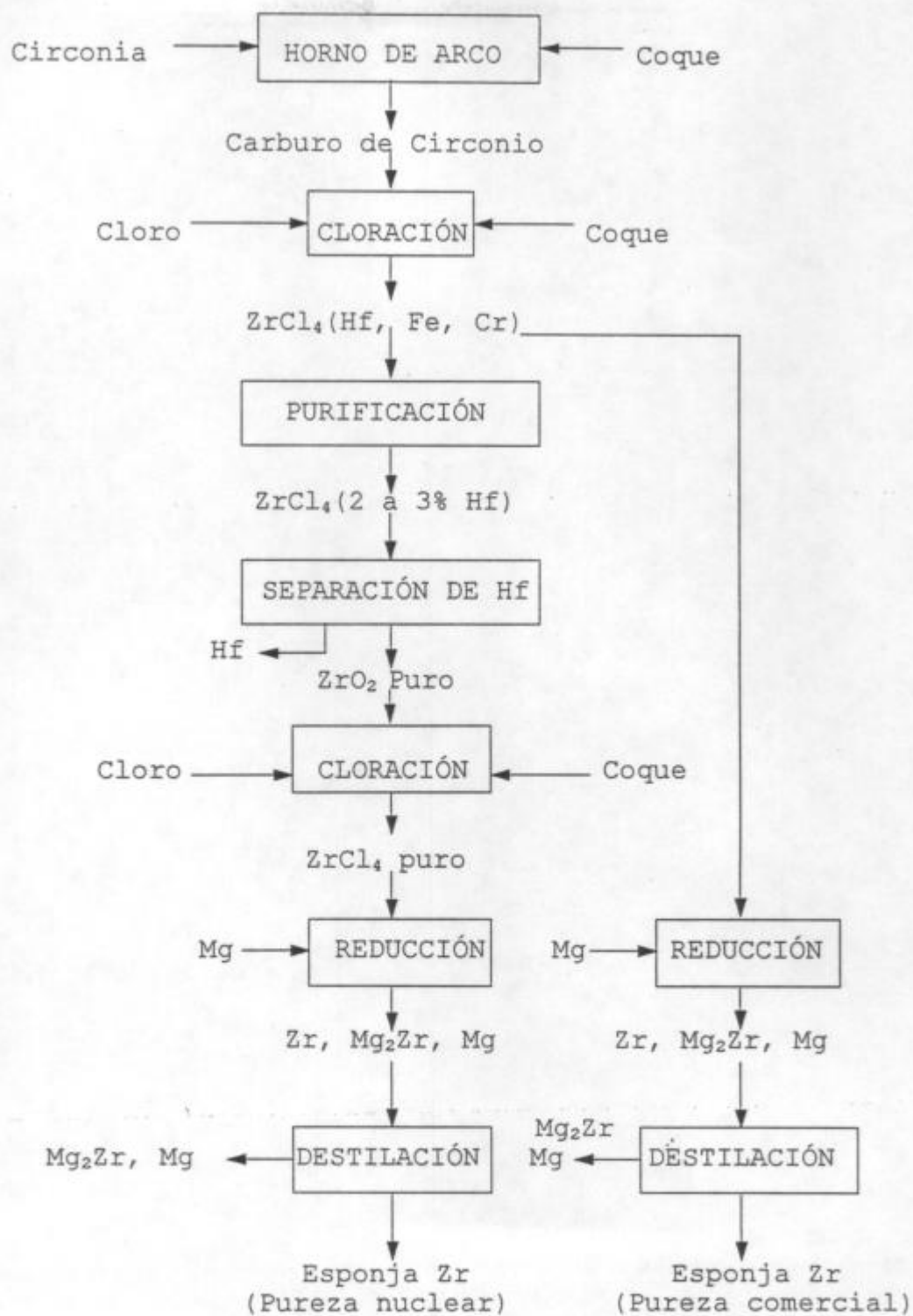
ya que si esto ocurre, el producto final (esponja de Circonio) estará contaminado con Cloro.

La reducción es una reacción fuertemente exotérmica por lo que debe realizarse un control sobre la temperatura. Esta no debe superar los 934°C ya que a esta temperatura se forma un eutéctico entre el Circonio y el Hierro que proviene del crisol en donde se realiza la reducción.

7. DESTILACIÓN.

El producto de la operación de reducción es una mezcla de Circonio metálico, de cloruro de Magnesio y de Magnesio. La separación del Circonio se hace por destilación bajo vacío. La salida del cloruro de Magnesio y el Magnesio se realiza alrededor de los 900°C. Esta debe mantenerse a menos de 934°C para evitar la reacción entre la carga y el crisol con la formación del eutéctico entre el Hierro y el Circonio.

El siguiente esquema muestra el proceso Kroll para la obtención de esponja de Circonio metálico.



ANEXO II

RESULTADOS PREVIOS

En este anexo se resumen los resultados más importantes del trabajo "Caracterización metalográfica de virutas de Zry-4 con ZrO_2 adherido" [31].

Los materiales empleados y estudiados fueron además de las virutas, probetas obtenidas por oxidación en laboratorio y provenientes de barras forjadas industrialmente. Estas probetas fueron analizadas como medio para familiarizarse con la metodología de estudio del óxido y a la vez para comparar resultados y morfologías.

Para la preparación de las probetas de laboratorio se emplearon chapas de Zry-4 de 1,5mm de espesor. Estas chapas se oxidaron al aire dentro de un horno eléctrico en distintas condiciones de temperatura y tiempo. Los tratamientos empleados fueron:

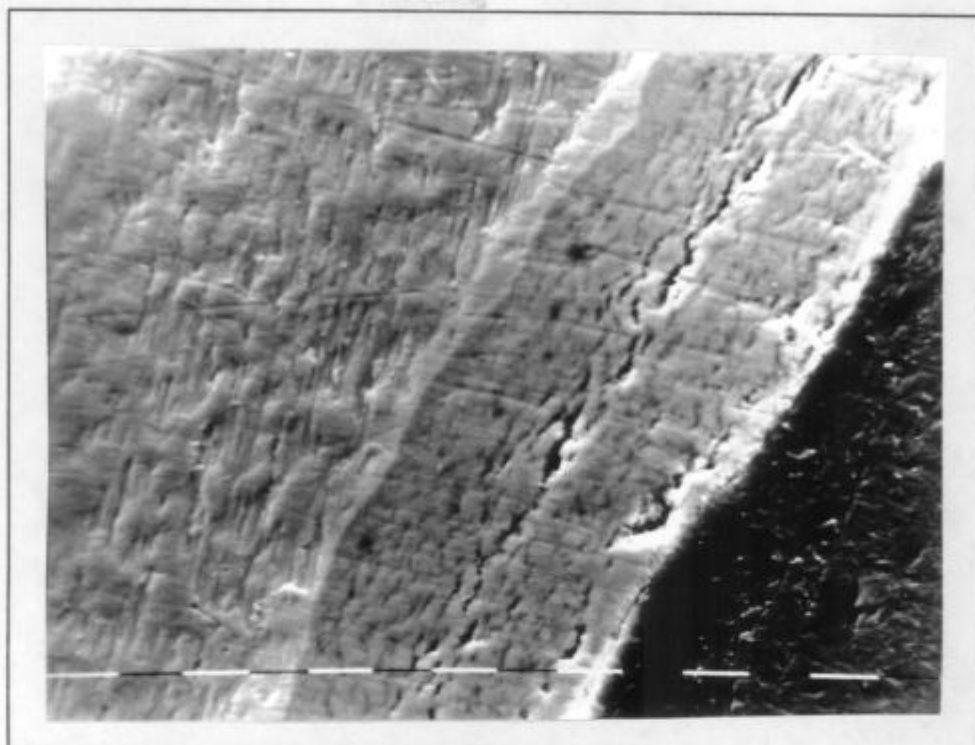
- probeta 1: a 850°C durante 2hs 30 min.
- probeta 2: a 750°C durante 1 hr.
- probeta 3: a 650°C durante 1 hr.

Las probetas de planta fueron obtenidas de la periferia de un disco de barra de Zicaloy-4 de 107mm de diámetro, forjada en planta industrial y provista por el fabricante local. Las dos probetas tratadas representan a la misma muestra.

Las pequeñas virutas estudiadas fueron extraídas de un manojo de viruta, el cual fue producido durante el mecanizado de barras forjadas.

A todas las probetas se les aplicó las mismas técnicas de estudio. Estas fueron: inclusión en resina epoxi (de manera de visualizar el espesor del óxido) y pulido manual con papeles de carburo de Silicio desde el número 120 hasta el 4000, observación con microscopio óptico y con electrónico de barrido y medida de microdureza Vickers en las distintas zonas. Sólo en el caso de las virutas se determinó el contenido de Oxígeno total por medio de extracción por fusión en atmósfera inerte, separación cromatográfica y determinación por conductividad térmica.

En las probetas de laboratorio se observó un espesor de óxido uniforme en los tramos rectos, mientras que en tramos de bordes irregulares se apreció un espesor variable y, en general mayor que en tramos rectos. En algunas zonas no se vio óxido. La capa de óxido presenta fisuras transversales y longitudinales ubicadas aproximadamente en medio de su espesor, microg. AII-1.



MICROG. AII-1: Probeta de laboratorio oxidada a 850°C y 2,5hs. Se observa el óxido como una franja gris oscura en el contorno de la matriz, gris claro. Aumento 800X.

Con microscopio óptico se observó, adyacente al óxido, una zona brillante donde las rayas de pulido están menos marcadas que en la matriz. Esta franja se la identificó con la zona enriquecida en Oxígeno. La misma ha sido observada aún en las zonas en las que no existe óxido y presenta un espesor más o menos constante.

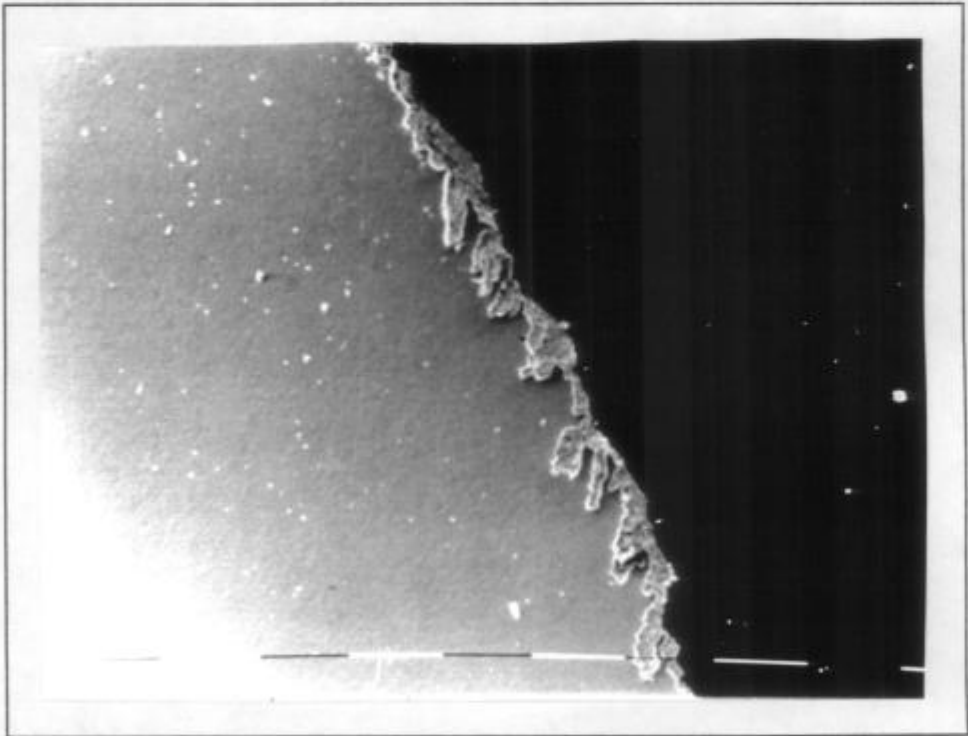
Comparando las probetas de laboratorio (1, 2 y 3) entre sí (tabla AII-1), se observó que el espesor de la capa de óxido y de la zona enriquecida aumenta a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de oxidación. Esto es consecuente con el hecho que la oxidación del Circonio y la formación de la zona enriquecida están gobernadas por la difusión del Oxígeno.

De las medidas de microdureza realizadas se vio que el óxido es la región más dura y que la zona enriquecida tiene una dureza claramente superior a la matriz, hecho que sustenta su identificación como la zona enriquecida en Oxígeno, tabla AII-1.

TABLA AII-1: Probetas de laboratorio.

PROBETA	ZONA	ESPESOR [μm]	MICRODUREZA [HV]
850°C-2,5hs 1	Óxido	32 - 43	554/100
	Enriquecida	7 - 11,5	441/100
	Matriz	-	179/100
750°C-1h 2	Óxido	5 - 8,3	677/50
	Enriquecida	7 - 8	358/50
	Matriz	-	197/50
650°C-1h 3	Óxido	0 - 3	-
	Enriquecida	-	-
	Matriz	-	-

En las probetas de planta se observó que el espesor de óxido es irregular; también se observaron entradas ramificadas en direcciones perpendiculares y paralelas al borde, microg. AII-2. Las profundidades de estas penetraciones son variables y sustancialmente más largas que el espesor total de óxido más zona enriquecida.



MICROG. AII-2: Probeta de planta. Se observan las penetraciones del óxido perpendicular al borde de la matriz. Aumento 120X.

La zona enriquecida de Oxígeno se encuentra entre el óxido y la matriz alrededor de toda la superficie expuesta a la oxidación y sus valores de espesor son también muy dispersos, tabla AII-2.

TABLA AII-2: Probetas de planta.

MATERIAL	ZONA	ESPESOR [μm]	MICRODUREZA [HV]
Forjada 1	Óxido	7 - 23,5	401,3-677,3/50
	Enriquecida	3 - 10	270,9-286,2/50
	Matriz	-	186,5/50
Forjada 2	Óxido	3 - 23	306,2/50
	Enriquecida	0 - 3,5	192,9/50
	Matriz	-	140,4/50

Los valores de microdureza son más variables que en las probetas de laboratorio. En particular en la zona enriquecida los valores son inferiores a los de las muestras de laboratorio, tabla AII-2.

La observación metalográfica del óxido en las virutas resultó más complicado que en las muestras anteriores. Esto se debe a que su forma espirada, fig. AII-1, impide incluirlas longitudinalmente de manera de visualizar el óxido a lo largo de ésta. La única forma que se encontró de incluirlas fue dejando a la vista un corte perpendicular a la dirección longitudinal lo cual permitió ver el óxido en un solo corte, fig. AII-1. De esta forma se observaron 9 probetas en microscopio óptico, reconociéndose al óxido por su color grisáceo.

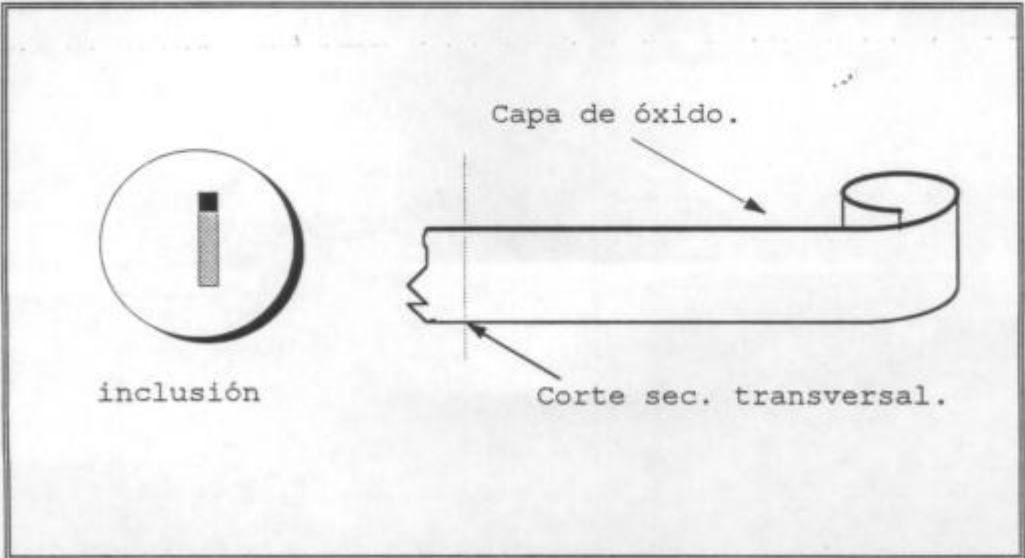
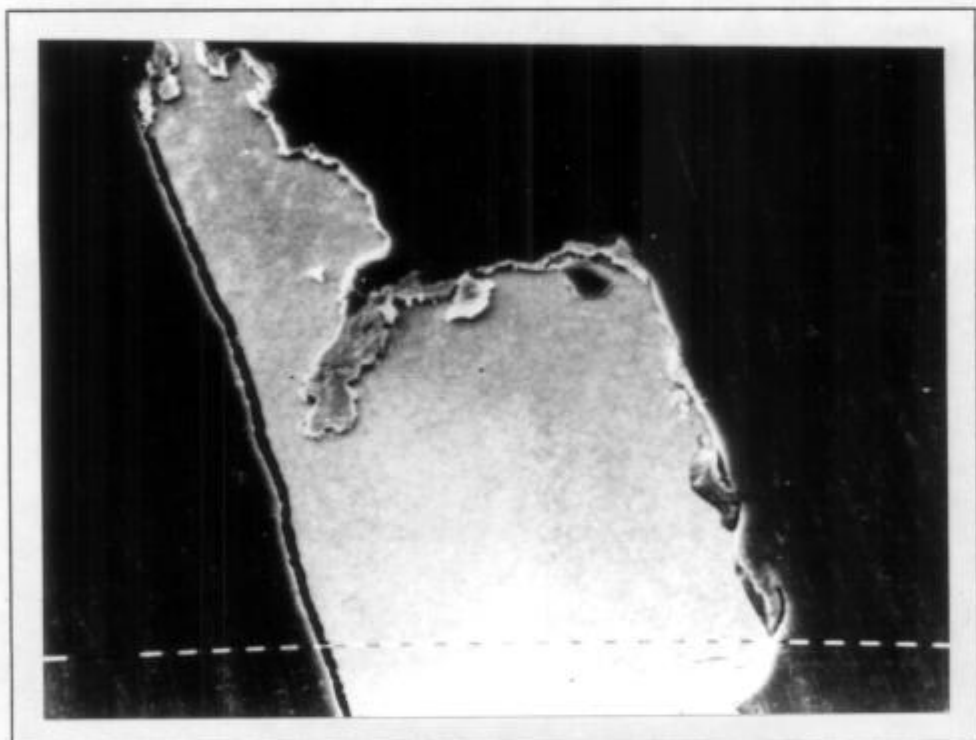


FIG. AII-1: Esquema de inclusión de viruta con cascarilla.

La observación del óxido en las virutas indica que parte del óxido de forja es retenido en la viruta luego del proceso del mecanizado 2. Entre probeta y probeta el espesor es muy variable, incluso en algunas no se lo observó. Hacia la superficie exterior la morfología del óxido se caracteriza por la presencia de fisuras o fragmentos de óxido desprendidos de la capa, microg. AII-3.

Se detectó también la zona endurecida por difusión de Oxígeno por su brillo y por la menor cantidad de rayas de pulido (es más dura).

El hecho que se observe un espesor de óxido variable se debe a que este se desprende durante el mecanizado. Este desprendimiento tiene origen en las fisuras del óxido, las tensiones que soporta el material y las grandes deformaciones que sufre la viruta.



MICROG. AII-3: Muestra extraída de un manojo de viruta. Se observa el óxido, en sobrerrelieve, en un extremo de la misma. Aumento 200X.

Se realizó microdureza en las tres zonas de la viruta pero sólo en la matriz se pudo medir, tabla AII-3. La región (α Zr) muy rica en Oxígeno, así como la región del óxido de Circonio son muy angostas para el tamaño de huella que deja la impronta, aún la correspondiente a la carga más pequeña.

TABLA AII-3: Muestras de un manojo de virutas.

MATERIAL	ZONA	ESPESOR [μm]	MICRODUREZA [HV]
Viruta 1*	Óxido	10 - 40	-
	Enriquecida	0 - 3	-
	Matriz	-	246/50
Viruta 2*	Óxido	0 - 11,5	-
	Enriquecida	0 - 2,5	-
	Matriz	-	251/50

* La altura de las virutas es de alrededor de 3mm.

El valor de microdureza que se obtuvo de la matriz es mayor, aproximadamente en un 50 - 60%, que los resultantes de las probetas anteriores, de laboratorio y de forja, debido a que la viruta es un material muy deformado y por ende más endurecido que el material de forja o de laboratorio.

La concentración de Oxígeno en las virutas (matriz + óxido) es mayor a la de la matriz original, tabla AII-4. Se estima que una concentración típica de la matriz es alrededor de 1200ppm. Todos los valores observados son superiores a este último, pues aún cuando el espesor del óxido es muy pequeño, contribuye notablemente al contenido total de Oxígeno ($\approx 26\%$ en peso).

TABLA AII-4: Concentración de Oxígeno total en muestras de 150mg obtenidas de un manojo de virutas (altura aproximada 3mm).

MUESTRA N°	CONC. DE OXÍGENO [ppm]
1	2200 $\pm$ 100
2*	1200 $\pm$ 100
3	2700 $\pm$ 100

*La muestra 2 corresponde a un material con una muy delgada capa de óxido.

ESTIMACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO EN LAS VIRUTAS.

La medición del espesor de óxido y del ancho de las virutas, fig. AII-2, permite estimar la concentración que se tendría si el material fuera refundido y homogeneizado.

Llamando:

- w : al espesor de óxido.
- l : al ancho de la viruta.

Se demuestra que:

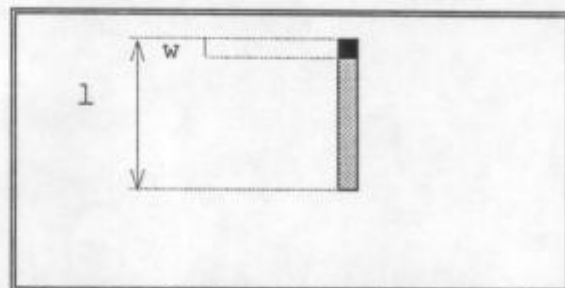


FIG. AII-2: Esquema de sección transversal de la viruta.

$$C_{\text{Oxígeno}} = [(w/l) * (\delta_o/\delta_m) * f_o] + C_o$$

ec. AII-1

Donde:

- δ_o : es la densidad del óxido.
- δ_m : es la densidad del metal.
- f_o : es la fracción en peso de Oxígeno en el óxido de Circonio.
- C_o : es la concentración original de Oxígeno en la matriz en ppm.

En este cálculo se asume que el espesor de óxido es constante a lo largo de la viruta y de un valor intermedio en el rango medido. Asimismo se asume que la densidad del óxido es la del valor teórico y que el contenido de Oxígeno es igual al del óxido estequiométrico pero no se tiene en cuenta el Oxígeno de la zona enriquecida.

Reemplazando por valores determinados en las virutas estudiadas se obtiene:

$$\begin{aligned} C_{\text{Oxígeno}} &= (0,02/3) * (5,75/6,6) * (32/123) * 1.10^6 + C_o = \\ &= 1510 + C_o = 1510 + 1200 = 2710\text{ppm} \end{aligned}$$

$$C_{\text{Oxígeno}} = 2710\text{ppm}$$

Estos valores son coherentes con los resultados de análisis de contenido de Oxígeno en las virutas, tabla AII-4.

Estos valores son coherentes con los resultados de análisis de contenido de Oxígeno en las virutas, tabla AII-4.

Es importante destacar que este cálculo se ha realizado para un ancho de viruta determinada. Si el ancho de la viruta fuera mayor (mayor masa de matriz), la concentración de Oxígeno sería menor pues la masa de óxido es la misma que en el cálculo anterior.

CONCLUSIONES.

- La viruta contiene óxido en un extremo, el espesor es variable a lo largo de la misma entre 0 y 40 μm .
- En la viruta el Oxígeno se encuentra presente no sólo en el óxido sino también en una zona adyacente formando una solución sólida intersticial con el Circonio (cuyo espesor varía entre 0 y 3 μm).
- La concentración de Oxígeno en cada viruta depende del ancho de la misma y del espesor de óxido.
- La capa de óxido formada durante el proceso de forja a baja temperatura se desprende durante el mecanizado y por lo tanto se encuentra en la viruta sólo aquella porción de óxido más adherida al metal.

ANEXO III

FUNCIONAMIENTO DEL EXTRACTOR SOXHLET

El equipo Soxhlet es un extractor líquido-sólido, usado para extraer sustancias solubles de muestras sólidas (usado en la determinación del contenido de grasas en semillas oleaginosas, de la cantidad de azúcar en remolachas, etc.). De acuerdo a la sustancia que se requiere extraer es el solvente a utilizar.

Este equipo consta de tres componentes de vidrio, figura AIII-1:

- recipiente colector,
- cuerpo principal o soporte de la muestra y
- condensador o refrigerante.

El condensador se une al cuerpo principal y éste a su vez al recipiente colector, mediante uniones esmeriladas. El cuerpo soporte de la muestra tiene una característica particular, es un recipiente sifón, como muestra la figura. El refrigerante queda ubicado en posición vertical para permitir el reflujo del solvente.

La muestra de interés es colocada en un contenedor que permite que el solvente la moje y a la vez impide que partes de la misma pasen al líquido. Normalmente se utilizan cartuchos de celulosa tapados con un vellón de algodón. Ambos, muestra y contenedor, son ubicados en el interior del cuerpo principal del equipo. El tamaño del conjunto debe estar de acuerdo a las dimensiones del cuerpo principal, para permitir que el mismo quede totalmente sumergido en solvente. Las operaciones de llenado del cartucho con la muestra, colocación del tapón e instalación dentro del sifón, deben realizarse sobre una superficie absolutamente limpia, y mediante pinzas, con el objeto de no introducir error por contaminación de los dedos del operador.

El solvente utilizado se coloca en el recipiente colector en una cantidad superior, en un 50%, a la necesaria para que el sifón actúe.

El condensador se encuentra refrigerado por agua, y el extremo libre del mismo se tapa de manera de evitar que entren partículas extrañas.

El extractor se pone en marcha encendiendo la fuente de calor en contacto con el recipiente colector. Una vez que el solvente entra en ebullición, los vapores desprendidos pasan por el cuerpo principal al refrigerante, el condensado cae sobre el cartucho mojando a la muestra y disolviendo a la vez la sustancia que se desea extraer. Una vez que el nivel del solvente alcanza y supera la altura del codo del capilar se forma el sifón líquido que rápidamente vacía por gravedad esta parte del equipo. Dicho solvente cae en el recipiente colector con cierta concentración de la sustancia a extraer.

Como el calentamiento continúa, el ciclo se repite. Los vapores del solvente puro se condensan nuevamente y al mojar la muestra vuelven a extraer la sustancia deseada, llevándola finalmente al recipiente colector. Por cada ciclo que se realiza se concentra más el solvente del recipiente colector y la muestra queda más pobre en la sustancia extraída. Los ciclos se deben repetir hasta que el material ensayado quede libre de la sustancia de interés.

Luego de transcurrido el tiempo de operación se elimina la fuente de calor. La solución de interés queda en el recipiente colector, ésta es llamada extracto.

Cuando se va a usar este dispositivo por primera vez, es fundamental someterlo a un desengrasado previo. El mismo consiste en hacerlo funcionar durante un cierto tiempo con el correspondiente cartucho y tapón de algodón en su interior y con el mismo tipo de solvente que se va a usar en las determinaciones, el cual finalmente se debe desechar.

Fig AIII-1: Componentes del extractor. Soxhlet



ANEXO IV

CONTROL DE LIMPIEZA

El control de limpieza empleado consiste en desengrasar totalmente una muestra mediante el empleo de un extractor Soxhlet, y luego determinar el contenido graso del extracto por comparación con patrones o por evaporación.

El empleo del equipo Soxhlet en el desengrase de las virutas se debe a que éste permite un desengrase total de la muestra con un dado volumen de solvente y que la grasa extraída queda concentrada en un pequeño volumen.

AIV-1. DESENGRASE.

Esta etapa consiste en tratar una muestra de virutas en un extractor Soxhlet usando como solvente tetracloruro de Carbono y dejando que realice 20 ciclos como mínimo.

En el caso de las virutas acondicionadas manualmente se tomaron dos muestras:

- viruta sucia: viruta recolectada luego del mecanizado (10,9gr)
- viruta limpia: constituida por virutas luego del acondicionamiento (15,13gr).

El desengrase, en ambas muestras, se realizó con 160ml de tetracloruro de Carbono, con un tiempo de funcionamiento del equipo de 2 horas y se recogió 11ml de extracto.

AIV-2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO GRASO.

AIV-2.1. COMPARACIÓN CON PATRONES.

La determinación del contenido de grasa por comparación con patrones consiste en el cotejo de la cantidad de residuo dejada por patrones (soluciones de cantidad conocida de aceite en solvente) contra la solución problema.

Para determinar valores aproximados del contenido de grasa, se realiza un cálculo mediante la ec. AIV-1 donde se tiene en cuenta el volumen de extracto en que están disueltas las impurezas grasas, la concentración del patrón que deja mayor residuo que el extracto y el peso de la muestra.

$$C = (P \times V) / m$$

ec. AIV-1

Donde:

P: concentración de la materia grasa en el patrón [ppm].

V: volumen del extracto [ml].

m: masa de la muestra [gr.].

C: contenido de grasa en la muestra [ppm].

La determinación del contenido de grasa en las virutas acondicionadas manualmente se realizó de la siguiente manera:

Se prepararon patrones de 10, 50, 100 y 200 ppm de aceite en tetracloruro de Carbono. Se observaron y compararon los residuos dejados por evaporación de una gota de:

- los patrones,
- los extractos de la muestras sucia y limpia,
- y de los solventes puro y recogido en el cuerpo principal del extractor Soxhlet (tomados como referencia o blanco).

De la comparación realizada se observó que:

- los blancos o referencias no dejan prácticamente residuos
- el residuo dejado por el extracto de la viruta sucia es mayor que el dejado por el patrón de 200ppm,
- el residuo que deja el extracto de la viruta limpia es mayor que el dejado por el patrón de 100 ppm y menor que el de 200 ppm.

De acuerdo a estas observaciones se realizaron los cálculos correspondientes tomando como P=200ppm en el caso de la muestra limpia. En el caso de la viruta sin tratar se realiza el cálculo con 200ppm sólo a título informativo, tabla AIV-1.

TABLA AIV-1: Contenido de impurezas para el procedimiento manual evaluado por comparación con patrones.

MATERIAL	IMPUREZAS EN EXTRACTO (P) [ppm]	VOLUMEN DEL EXTRACTO (V) [ml]	MASA DE LA MUESTRA (m) [gr]	CONT. DE GRASA (C) [ppm]
Viruta sucia.	>>200	11	10,90	>>201
Viruta limpia.	100 - 200	11	15,13	<145

IV-2.2. EVAPORACIÓN DE LOS EXTRACTOS.

Esta determinación consiste en:

- evaporar una fracción del extracto y del solvente puro, y luego pesar los residuos
- calcular la cantidad de residuo correspondiente al volumen total del extracto, y la que aporta el solvente puro en un volumen igual al del extracto.
- descontar el aporte graso del solvente puro al extracto y
- referir la cantidad resultante a la masa de la muestra.

Los cálculos se realizan con las ec. AIV-2 a 4:

$$M = V_r \times R_m / V_m$$

ec. AIV-2

$$R_r = M - R_s$$

ec. AIV-3

$$C = 1000 \times Rr / m$$

ec. AIV-4

Donde:

M : masa residual de impurezas [mg]

Vr : volumen real [ml]

Vm: volumen evaporado [ml]

Rm: peso del residuo dejado por la evaporación de Vm [mg]

Rr: residuo real, sin considerar el aporte del solvente [mg]

Rs: residuo del solvente [mg]

C: concentración de grasa en la muestra [ppm]

m: masa de la muestra [gr]

En el control de limpieza que se está describiendo se pesaron los residuos dejados por la evaporación de:

- 5ml del extracto de viruta sucia
- 10ml del extracto de viruta limpia
- 10ml del solvente puro
- 10ml del patrón de 50ppm (como medio de control).

Los datos necesarios para el cálculo se resumen en la tabla AIV-2.

TABLA AIV-2: Volúmenes usados y peso del residuo en cada material.

MATERIAL	VOLUMEN EVAPORADO (Vm) [ml]	RESIDUO (Rm) [mg]	VOLUMEN REAL (Vr) [ml]
Solvente puro	10	0,25	160
Patrón de 50ppm.	10	0,70	10
Extrac. limpio	10	5,47	11
Extrac. sucio	5	19,11	11

Con los datos de la tabla AIV-2 se realizaron los cálculos de acuerdo a las ecuaciones AIV-2, 3 y 4. Los resultados se resumen en la tabla AIV-3.

TABLA AIV-3: Concentración de impurezas en cada material.

MATERIALES	MASA RESID. DE IMPUREZAS (M) [mg]	RESIDUO REAL (Rr) [mg]	CONCENTRACIÓN DE IMP. (C) [ppm]
Solvente puro	4	-	-
Sol. patrón	0,70	0,45	45
Extrac. limpio	6,017	2,017	133,2
Extracto. sucio	42,042	38,042	3490

REFERENCIAS

- [1] B. LUSTMAN and F. KERZE, "Metallurgy of Zirconium", Mc Graw-Hill, New York (1955), 'Zirconium and its application to nuclear reactors', pág. 1.
- [2] P. PASCAL, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", tome IX, par Ph. Albert, A. Chrétien, J. Flahaut, W. Freundlich, J. P. Langeron, P. Lehr, pág. 254-269. Kroll, Paris (1963).
- [3] Idem [1], 'Other Properties of Zirconium', pág. 15.
- [4] B. CHEADLE, "The physical metallurgy of Zirconium alloys", W. Evans and J. Robertson Chalk River, Ontario (1974), 'Introduction to the physical metallurgy of Zirconium alloy', pág. 2.
- [5] Idem [1], 'Recovery of Scrap', pág. 255.
- [6] ASTM designation B:350-93. Standard Specification for: "Zirconium and Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application".
- [7] ASTM designation B:351-92. Standard Specification for: "Hot-rolled and Cold-finished Zirconium and Zirconium Alloy Bars, Rod, and Wire for Nuclear Application".
- [8] ASTM designation B:352-92. Standard Specification for: "Zirconium and Zirconium alloy Sheet, Strip, and Plate for Nuclear Application".
- [9] "Zirconium Alloy Fuel Clad Tubing", Sandvik Special Metals Corporations Kennewick, Washington USA (1989), 'Impurities', pág. 60.
- [10] L. MILLER, "Zirconium", Butterworths Science Publications, London (1954), pág. 250 y 274.
- [11] J. P. ABRIATA, D. ARIAS Y J. C. BOLCICH, "THE Sn-Zr (Tin-Zirconium) SYSTEM", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 4, N° 2, (1983), pág. 147.
- [12] J. P. ABRIATA, J. GARCÉS Y R. VERSACI, "THE O-Zr (Oxygen-Zirconium) SYSTEM", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 7, N° 2, (1986), pág. 116.
- [13] C. MENNONI, T. PALACIOS Y D. ARIAS, "Intermetallic precipitates in Zircaloy-4 alloy", proceeding Internacional Conference on Solid-Solid Face Transformation, Pitsburg, AIME 1983, pág. 763-767
- [14] Idem [4], 'The microstructure and Mechanical properties of Zirconium', pág. 21.
- [15] D. L. DOUGLASS, "The Metallurgy of Zirconium", Atomic Energy Review, supplement 1971, pág.3.

- [16] P. LACOMBE ET F. DABOSI, "Rappels de Metalurgie", Corrosion des matériaux a haute temperature, Ecole d'Hiver, du CNRS, Ed. científicos G. Beranger, J. C. Colson et F. Dabosi (1985), pág. 11.
- [17] W. KADEN AND W. DEBRAY, "Oxygen Embrittlement of Zirconium-Copper Alloy at High Temperatures", Applications-Related Phenomena for Zirconium and Its Alloys, ASTM STP 458, American Society and Materials, (1969), pág. 179-193.
- [18] P. HOFMANN et al., "Echanisches und Chemisches Verhalten von Zircaloy-4 Hullrohren und UO_2 Brennstoff Bein Hohen Temperaturen" KFK 4100, Kernforschchungszentrum Karlsruhe (1987). Citado en [19].
- [19] A. WILHELM and E. GARCÍA, "Simulation of the Dissolution Kinetics of ZrO_2 by Molten Zircaloy-4 Between 2000 and 2400°C", Journal of Nuclear Materials 171, pág. 245-252, (1990).
- [20] Idem [10], 'Melting Practices', pág 402.
- [21] Idem [9], 'Ingot Manufacture', pág. 25.
- [22] Idem [1], 'Dehydriding of Zirconium', pág. 607.
- [23] Idem [9], 'Impurities', pág. 61.
- [24] Idem [10], 'Arc stabilitazation in vacuo' pág. 422.
- [25] Idem [10], 'Crucible materials', pág. 408.
- [26] Instrucción de Fabricación del fabricante local "Fusión de Electrodo de 1ra y 2da Fusión", (1992).
- [27] Idem [10], 'Alloy production in consumable electrodo furnace', pág. 419.
- [28] Programa de fabricación y control del fabricante local "Barrote Zry-4 Forjado y Mecanizado Ø 107", N° 01.001.13 (1992).
- [29] Programa de fabricación y control del fabricante local "Lingote de Zry-4 - Uso Nuclear", N° 01.001.20 (1991)
- [30] Idem [9], 'Thermomechanical Processing Effects', pág. 96.
- [31] A. V. FLORES y A. D. BANCHIK, "Caracterización de Virutas de Zry-4 con ZrO_2 Adherido", Trabajo presentado en la XXI reunión anual de AATN desarrollada en Mar del Plata (1993).
- [32] VDI-VERLAG GMBH, DÜSSELDORF, "Nuevos Manuales Técnicos Labor", Tomo 9, D. LUCCHESI, Técnicas del Trabajado al Torno, Ed. Labor S. A, Barcelona (1974), 'Nociones sobre la formación de virutas', pág. 9.
- [33] A. E. BOHE, J. J. ANDRADE GAMBOA, E. M. LOPPASO AND D. M. PASQUEVICH, "Zirconium Recovery from Zircaloy Shaving", Journal of Materials Science 31 (1996), pág. 3469-3474.
- [34] Idem [1], 'Recovery of machine scrap', pág.256.

[35] A. GAUNA "Procedimientos para el Control de Desengrasado y Limpieza de Rezagos de Zry-4" informe interno, Dpto I.P.Q, CNEA, (1990).

[36] I. L. FINAR, "Química Orgánica - Principios Fundamentales", Longmans and Green, Londres (1962). 'Petróleo y gas natural' pág. 68-71.

[37] Certificado de recepción del fabricante local, "Lingote de Zry-4 N° 7-92", certificado N° FAE Z 315, (1992).

[38] Certificado de recepción del fabricante local, "Lingote de Zry-4 N° 7-93", certificado N° FAE Z 365, (1993).

[39] ASTM designation B:349-80. Standard Specification for: "Zirconium Sponge and Other Forms of Virgin Metal for Nuclear Application".

[40] A. V. FLORES y A.D. BANCHIK, "Alcance de la Contaminación por Oxígeno en Barrotes Forjados", informe técnico presentado en la XXII reunión anual de AATN desarrollada en la ciudad de Bs. As., (1994).

[41] G. L. KEHL, "Fundamentos de la práctica metalográfica", Aguilar, S.A., Madrid, (1954), 'Ensayo dureza Brinell', pág. 210.

[42] ASTM Designation: E 384 - 84, "Standard Test Method for Microhardness of Materials".

[43] Idem [4], 'Texture in Zirconium alloy and its effect on mechanical properties', pág. 43.

[44] Idem [10], 'Corrosion Resisting Properties of Zirconium and its Alloys', pág. 305.

[45] C. M. EUCKEN, P. T. FINDEN, S TRAPP-PRITSCHING and H. G. WEIDINGER, "Influence of chemical composition on uniform corrosion of Zirconium-Base alloy in autoclave tests", Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1989), pág. 113-127.

[46] Especificación CNEA E.0.21.001 "Esponja de Circonio Metálico", rev: "0".

[47] Especificación CNEA E.0.21.002 "Aleantes, Liga Madre y Reciclo para Lingotes de Zry-4", rev: "0".

[48] Especificación CNEA E.0.15.031 "Lingote de Aleación Zry-4", rev: "0".

[49] O. RUANO and G. ELSSNER, "On solid solution hardening in the Zirconium-Oxygen system", Journal of the Less - Common Metals, 40 (1975), pág. 121-128.

[50] P. D. KAUFMANN and E. F. BAROCH, "Potential for Improvement of Mechanical Properties in Zircaloy Cold-Rolled Strip and Steel", Zirconium in Nuclear Applications, ASTM STP 551, American Society for Testing and Materials (1974) pág. 129-139.