

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1980

OBTENCION DE ALEACIONES DE CIRCONIO A SER UTILIZADAS EN  
REACTORES NUCLEARES

A. Leyt y R. Volpi

Proyecto P.P.F.A.E., Gerencia de Desarrollo, Comisión Nacional  
de Energía Atómica.

Las aleaciones de circonio han demostrado tener una atrayente combinación de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y baja sección transversal de absorción neutrónica como para ser utilizadas en componentes de reactores nucleares.

Las aleaciones mas comunmente empleadas son:

- a) Zircaloy-4 para el elemento combustible;
- b) Circonio-2 5% Niobio para el tubo de presión;
- c) Circonio-2 3% Niobio-0,5% Cobre para el muelle-separador; y
- d) Zircaloy-2 para el tubo calandria.

En anterior trabajo se habían presentado los logros obtenidos en el desarrollo de la tecnología de fusión por arco bajo vacío con electrodo consumible para la producción de Zircaloy-4 a partir de esponja de circonio.

Los conocimientos adquiridos en la optimización de aquella, han permitido extender su aplicación a la obtención de las otras aleaciones más arriba mencionadas, consignándose en este trabajo los resultados alcanzados hasta el presente.

OBTENCION DE ALEACIONES DE CIRCONIO A SER UTILIZADAS EN REACTORES NUCLEARES

INTRODUCCION

Los reactores nucleares comportan, en general, cuatro elementos:

- un elemento: uranio natural o más o menos enriquecido en  $U_{235}$  o Pu;
- un moderador: grafito, agua ligera o pesada;
- un fluido portador de calor: agua ligera o pesada, metal líquido, gas;
- un dispositivo de control.

Las diversas combinaciones posibles de estos elementos constituyen lo que se llaman líneas, siendo las más estudiadas las siguientes:

U enriquecido, agua en ebullición:	tipo BWR
U enriquecido, agua a presión:	tipo PWR
U natural, agua pesada:	tipo CANDU
Plutonio, sodio, regeneradores:	tipo Rapsodia

El circonio es utilizado prácticamente en todos estos tipos de reactores; sin embargo es sobretodo en los sistemas que comportan el uso de agua ligera o pesada que él juega un rol esencial.

En efecto, el circonio (separado del hafnio) realiza el compromiso armónico de estas diversas propiedades:

- débil sección de captura para los neutrones térmicos;
- excelente comportamiento a la corrosión en el agua y vapor bajo presión;
- resistencia mecánica suficiente a las temperaturas medias;
- buena estabilidad de estas características bajo irradiación.

Pero el metal puro, presenta una variación de resistencia a la corrosión difícilmente admisible para su empleo en serie. Los estudios sistemáticos realizados sobre la influencia de diversos elementos de aleación que concluyen en señalar la acción benéfica del estaño, lo que da nacimiento a la primera aleación, el Zircaloy 1 que contiene 2,5 % de estaño. Posteriormente se constata que su resistencia a la corrosión se deteriora fuertemente con el tiempo. El azar juega, en este momento, su papel. La contaminación de un lingote de circonio por un poco de acero inoxidable 18-8, revela que una adición de tal tipo es benéfica. Así nace el Zircaloy 2 (1,5 % Sn; 0,15 % Fe; 0,10 % Cr; 0,05 % Ni) y su variante el Zircaloy 4 que son los que han impuesto de manera exclusiva a los constructores de reactores.

No obstante, cabe llamar la atención sobre lo siguiente:

A pesar de las especificaciones, fluctuaciones de composición aún dentro de las tolerancias pueden provocar variaciones notables de las características señaladas: resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y de comportamiento a la fluencia en caliente.

La acción del estaño estaría ligada a una modificación de las propiedades del óxido de circonio sobre las que actuaría en un sentido inverso al nítrógeno. En el ámbito admitido (1,2 - 1,7 %) no parece tener una influencia importante sobre las características de tracción; por el contrario, entre 1,2 y 1,5 % mejora de manera notable la resistencia a la fluencia en caliente.

El oxígeno, cuyos tenores admisibles son objeto de acuerdos particulares con cada usuario y varían de 600 a 1600 ppm con un margen del orden de  $\pm 200$  ppm, aumenta de manera considerable las propiedades mecánicas y su acción es todavía más positiva que aquella del estaño sobre la resistencia a la fluencia en caliente.

### Tubos a presión

Los elementos combustibles están colocados a lo largo de un tubo de presión. Los primeros tubos de presión fueron de Zircaloy 2 pero actualmente se hacen de Zr - 2,5% Nb.

### Resorte separador

Un resorte está arrollado alrededor del tubo de presión como un espaciador entre el tubo de presión y el tubo calandria. El resorte está hecho de Zr - 2,5% Nb - 0,5 % Cu en forma de alambre de sección transversal rectangular arrollado y formando un bobina.

### Tubo calandria

El tubo calandria rodea el exterior del tubo de presión para constituir un anillo aislante del gas seco entre el tubo de presión caliente a 575°C y el moderador de agua pesada más fría. Este componente es fabricado en Zircaloy 2.

De acuerdo con todo lo que antecede y teniendo en cuenta las cantidades de aleación utilizadas para cada componente, el esfuerzo se concentró en la puesta a punto de la tecnología de obtención del Zircaloy 4 bajo forma de lingotes destinados a su transformación a vainas y otros componentes, extendiendo posteriormente esta técnica a las restantes aleaciones mencionadas en el caso CANDU.

## TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS OBTENIDOS

Las materias primas utilizadas son:

- esponja de circonio;
- elementos de aleación, sea al estado puro, sea al estado de aleación;
- metal de reciclado proveniente de operaciones precedentes.

Bien entendido, estas materias primas deben responder a las normas de pureza nuclear, lo que está bien especificado en el caso de la esponja, pero pueden presentarse algunos problemas para los elementos de aleación y sobre todo en el caso de metal de reciclado.

La muy gran reactividad del metal al estado fundido tanto en lo que se refiere a la atmósfera como a la mayoría de los materiales refractarios conocidos hace que el único método de fusión utilizable a nivel industrial sea la fusión por arco bajo vacío con electrodo consumible.

Los pasos esenciales que se han seguido en el desarrollo del trabajo fueron el estudio de:

- 1) Compactado de esponja de circonio con la cantidad requerida de elementos aleantes.;
- 2) unión de estos compactos por soldadura TIG para hacer electrodos apropiados para la fusión por arco;
- 3) fusión por arco de estos electrodos en un crisol de cobre refrigerado por agua;
- 4) unión de lingotes de primera fusión por soldadura TIG; y
- 5) refusión del electrodo formado en el paso anterior en el horno por arco bajo vacío, para obtener un lingote homogéneo.

### Materiales

Se utilizaron: esponja de circonio grado R6001 (Especificación ASTM 349-73); estaño (99,95%); hierro (99,5%); cromo (99,99%); níquel (99,6%); niobio (99,8%); cobre (99,99%).

Las pesadas se realizan con una precisión de 0,1 gr.

### Compactado

Se efectúa utilizando una prensa vertical de simple acción de 100 ton. métricas de fuerza máxima y una matriz cilíndrica de 40 mm de diámetro. Todos los compactos que fueron obtenidos utilizando una carga de 300 gr, presentan una densidad de 80 - 82% de la teórica y una buena conductividad eléctrica.

### Soldadura

El electrodo de primera fusión está constituido por la unión de 16 compactos y un talón roscado (longitud  $\sim$  690 mm, peso  $\sim$  4930 gr).

Para esta operación se utiliza una cámara de soldadura en la que se emplea el método TIG (electrodo de tungsteno toriado en atmósfera de argón). La cámara es alimentada con una fuente de corriente continua de 32 volts y 300 ampers.

Los compactos son unidos con cuatro hileras de puntadas entre compactos a 90° y dos costuras longitudinales a 180° (entre filas de puntadas).

El electrodo de segunda fusión se constituye por soldaduras circunferenciales a partir de cuatro lingotes de primera fusión previamente desbastados y colocados a tope.

Los análisis químicos del lingote fundido muestran que la contaminación con tungsteno es inferior a las 100 ppm.

### Fusión

La capacidad del horno por arco disponible en términos de amperaje es solo de 2500 Amps lo que limita el tamaño del lingote de segunda fusión a 110 mm en diámetro. Los electrodos consumibles de compactos no presentaron dificultad durante la fusión para obtener un lingote de 75 mm de diámetro.

#### A.- Zircaloy 4

Desde principios de Julio 77, en que se obtuvieron los primeros lingotes de Zry 4 de 75 mm de diámetro siguiendo la metodología apuntada hasta el momento actual en que se está completando la primera tonelada de lingotes terminados de 110 mm de diámetro, el trabajo continuó con miras a la optimización de las diversas variables que intervienen en el curso de todo el proceso: 1) método de aleado (paquete de aleantes puros, aleación de aleantes, aleaciones madres, material de reciclado); 2) matriz de compactado; 3) variables de soldadura (intensidad y tensión del arco, geometría del electrodo, presión de la atmósfera, número y distribución de puntadas y cordones, velocidad de soldadura, duración del ciclo); 5) variables de fusión (método de arranque, intensidad y tensión del arco, presión de trabajo, programación y control visual de la operación, control del rechupe, duración del ciclo); 6) condiciones de maquinado.

Sobre el lingote final maquinado son tomadas muestras en cabeza, medio y pie en forma de virutas para análisis químico completo (componentes e impurezas) por fluorescencia X y espectrografía y en trozos sólidos para análisis gaseoso. Previamente a la toma de muestras se mide la dureza en los mismos puntos. El lingote es también controlado ultrasónicamente para determinar la ubicación y tamaño del rechupe y defectos si los hay. (Tablas 2 y 3).

TABLA 2 - Composición Química

elementos	porcentaje en peso			
	ASTM 353-75 R60804 (Zry4)	lingote OP 104		
		cabeza	medio	pie
estaño	1,20 - 1,70	1,38 <sup>±</sup> 0,04	1,37	1,37
hierro	0,07 - 0,20	0,22 <sup>±</sup> 0,01	0,23	0,21
chromo	0,05 - 0,15	0,097 <sup>±</sup> 0,005	0,102	0,092
hierro + chromo	0,28 - 0,37	0,32	0,33	0,30
oxígeno	1500 ppm	1212	1311	1147
máximo de impurezas, peso µg/g (ppm)				
aluminio	75	50	50	50
boro	0,5	0,5	0,5	0,5
cadmio	0,5	0,5	0,5	0,5
carbono	270	-----	-----	-----
chromo	-----	-----	-----	-----
cobalto	20	20	20	20
cobre	50	50	50	50
hafnio	100	100	100	100
hierro	-----	-----	-----	-----
hidrógeno	25	10	10	10
manganeso	50	50	50	50
níquel	70	50	50	50
nitrógeno	65	58	87	65
silicio	120	10	10	10
titanio	50	50	50	50
tungsteno	100	100	100	100
uranio	3,5	-----	-----	-----

TABLA 3 - Dureza Brinell

número máx.	200	183	185	185
-------------	-----	-----	-----	-----

En noviembre 77 durante los ensayos de pre-recepción del soldador por haz electrónico y del horno de fusión por arco bajo vacío con electrodo consumible, equipos éstos destinados a la Planta Piloto, se dieron las condiciones para poder extender los conocimientos que se habían adquirido en la Etapa Laboratorio a la obtención de lingotes en escala industrial (330 mm de diámetro y peso ~ 850 Kg.). La utilización de material de reciclado y de aleación madre en la confección de los compactos, sirvió para experimentar nuevas variables que no se habían utilizado en lingotes de 110 mm en esa época.

B.- Zr - 2,5% Nb; Zr - 2,5% Nb - 0,5% Cu; Zircaloy 2

Paralelamente al desarrollo de la tecnología para la obtención de Zircaloy 4, se estudiaron las características particulares que presentan las otras aleaciones en base circonio utilizadas.

Las dos primeras corresponden a aleaciones con componentes que tienen muy diferentes puntos de fusión. Esta particularidad las hacen difícil de preparar debido a una velocidad de fusión no uniforme de los componentes en el electrodo consumible y una solidificación selectiva.

Para este caso fué examinado el esquema de fabricación del electrodo y las variables de fusión.

Macrografías de un lingote de primera fusión de Zr - Nb (Foto 3) muestran los límites de las hoyas líquidas sucesivas marcadas por la segregación de compuestos de ZrNb, la que es eliminada al homogeneizarse la aleación durante la refusión del primer lingote obtenido (Foto 4). En el caso de la aleación de Zr - Nb - Cu se presenta un problema similar.

En cuanto al Zircaloy 2, no se presenta ningún inconveniente y su metodología de obtención es similar a la del Zircaloy 4.

#### CONCLUSIONES

Se ha desarrollado la tecnología necesaria para la obtención de lingotes de las aleaciones en base circonio que son utilizadas en distintas líneas de reactores nucleares a escala laboratorio. En el caso del Zircaloy 4 esta tecnología ha sido aplicada a lingotes de escala industrial que satisfacen las Especificaciones ASTM 353-75.

En lo que concierne al carbono, cuyo tenor está en general limitado a 270 ppm, produce mejoras las características señaladas, pero las mejoras posibles por este lado son, no obstante, limitadas por la débil solubilidad de este elemento.

El níquel, es más bien perjudicial puesto que favorece la hidruración, de ahí que el Zircaloy 4 sea netamente superior al Zircaloy 2 desde ese punto de vista.

Las otras adiciones o impurezas en la aleación, parecerían poder ser despreciadas en primera aproximación, dejando a parte el hidrógeno que merece una mención particular, pues si bien su tenor está limitado a 25 ppm en los productos comerciales, se ha visto que su absorción en servicio puede conducir a una precipitación fragilizante de hidruros. En efecto, esta fragilidad que no existe sino a baja temperatura, desaparece prácticamente a partir de 150°C.

Los estudios para hallar aleaciones en base circonio no han faltado, pero la masa de conocimientos concernientes a la utilización del Zircaloy es tal que estos desarrollos continúan con un ritmo más lento debido al fracaso de numerosos intentos. La excepción notable es la de Zr - 2,5 % Nb desarrollada en Canada y la Zr - 1 % Nb en Europa y en especial en la Unión Soviética.

De acuerdo a todo lo más arriba señalado, la Tabla 1 resume las composiciones típicas para las aleaciones de circonio más usadas:

TABLA 1 - Composiciones típicas para las aleaciones de circonio

Elemento	Zircaloy 2	Zircaloy 4	Zr - 1% Nb	Zr - 2,5% Nb
	por ciento en peso			
Estaño	1,20 - 1,70	1,20 - 1,70	-----	-----
Hierro	0,07 - 0,20	0,18 - 0,24	-----	-----
Cromo	0,05 - 0,15	0,07 - 0,13	-----	-----
Níquel	0,03 - 0,08	-----	-----	-----
Hierro + Cromo	-----	0,28 - 0,37	-----	-----
+ Níquel	0,18 - 0,38	-----	-----	-----
Niobio	-----	-----	0,6 - 1,0	2,4 - 2,8
Oxígeno	1500ppm máx	1500ppm máx	900-1300ppm	900-1300 ppm
Balance	Circonio más impurezas			

En la Central "Embalse Río III" se utiliza un reactor del tipo CANDU: veamos pues, donde se emplean las aleaciones de circonio, (foto 1 y 2).

Elemento combustible

El material fértil de UO<sub>2</sub> es encamisado en tubos de Zircaloy 4 sellados con tapones soldados para formar una barra combustible. Las barras tienen patines de Zircaloy de dos tipos: unos como espaciadores para mantener las barras separadas entre sí y otros para prevenir el desgaste en su movimiento sobre el tubo de presión, los que están soldados por brazing. Varias barras son mantenidas juntas para formar el elemento combustible.

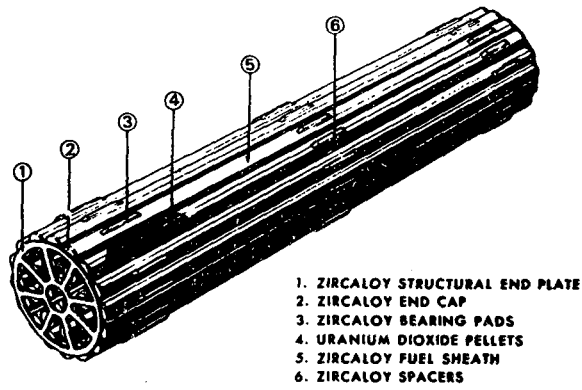


Figure 1 CANDU reactor fuel bundle

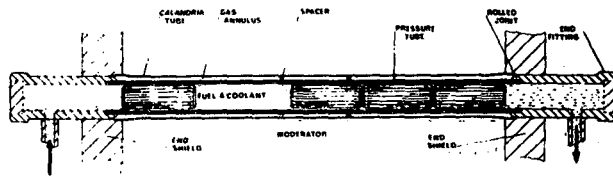


Figure 2 Schematic of a fuel channel for a CANDU reactor with pressurized water coolant

