



**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**

**CARACTERIZACIÓN DEL
COMPORTAMIENTO DE ALEACIONES
DE Zr EN FUNCIÓN DE
DISTINTOS TRATAMIENTOS
TERMO-MECÁNICOS**

Vanesa T. Lupori

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Caracterización del comportamiento de una aleación de
Zr-2,5Nb en función de distintos tratamientos termo-
mecánicos**

por la Ing. Vanesa Tamara Lupori

Directores:

Dra. Norma Mingolo

Dr. Ignacio Mieza

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

República Argentina
Marzo de 2013

AGRADECIMIENTOS

A mis directores Norma Mingolo e Ignacio Mieza por su dedicación, paciencia y apoyo a lo largo de todo el año de trabajo. A mi compañero el Sr. Pablo Areas, por su ayuda y buena predisposición para acompañarme en la realización de distintas tareas vinculadas al trabajo. A mis compañeros de la maestría, Pablo Martinez Stenger, Diego Kelm, Nicolás Romualdi, Marina Strack y Martín Lemes La Pasta, por hacer llevaderas las largas horas de cursada.

Al Grupo Hidrógeno en Materiales, por haberme hecho sentir una mas y muy especialmente a Gladys por sus valiosos aportes a la tesis.

A Ricardo Montero, Ramón Castillo Guerra y Guillermo Arnaldo por haber supervisando las tareas realizadas y por colaborar con su experiencia. Al personal de microscopía electrónica, Patricia Bozzano y Adriana Domínguez, por haberme hecho siempre un lugar para poder utilizar el Microscopio.

A Gonzalo Porta y José Cuchinello del Laboratorio de Ensayos Destructivos de Materiales, por la realización de los ensayos de tracción uniaxial.

A Fernando Rodriguez de la División de Recubrimientos y Tribología (DRyT), Gerencia de Materiales, por su colaboración en cuanto a la medición de la microdureza, por su infinita paciencia y buena predisposición para la realización de los ensayos.

Al personal de los talleres mecánicos por el mecanizado de las probetas, y al Señor Julio Papalia por prepararnos las muestras para la realización de los tratamientos térmicos. A Daniel Goicochea del grupo de tratamientos térmicos por prestarnos los hornos para realizar los ensayos. También al Ing. Ismael Nuñez por sus aportes, y por la información y ayuda brindada.

A mi familia y amigos por estar siempre alentándome y por acompañarme en estos dos años.

Al Instituto Sabato por la oportunidad y a la CNEA por el apoyo económico.

RESUMEN

Los tubos de presión (TP) de las centrales nucleares tipo CANDU, de Zr-2,5Nb, se caracterizan por presentar una microestructura de granos alargados en la fase α -Zr (hcp) según la dirección longitudinal del tubo, los cuales están rodeados por una fase delgada β -Zr (bcc-metaestable). La anisotropía cristalográfica (textura) se evidencia en la orientación preferencial de los cristales con sus polos basales (0002) de la matriz α -Zr mayoritariamente orientados según la dirección tangencial del tubo. Estas características, sumadas a las condiciones de operación (tensiones mecánicas, temperatura y flujo neutrónico) producen cambios dimensionales y en las propiedades mecánico-metalúrgicas del material que pueden reducir la vida útil del componente a través de mecanismos como la Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH), el crecimiento por irradiación y el creep (térmico, o por irradiación). Con el objetivo de mejorar el comportamiento de los tubos en servicio, se planteó la modificación de la textura original de los TP con la aplicación de tratamientos termo-mecánicos. Se logró modificar la textura original (mayoritaria en la dirección tangencial) hacia un incremento de la textura en la dirección radial mediante laminación en frío (hasta un 40% de deformación), y hacia un notable incremento en la dirección longitudinal mediante tratamientos térmicos de alta temperatura que involucra un cambio de fase α - β - α , lográndose una distribución prácticamente isótropa de los polos basales en las tres direcciones del tubo (verificando la relación orientación de Burgers entre las fases β bcc y α hcp del Zr).

Finalmente se realizaron ensayos de caracterización de los parámetros de interés para la Rotura Diferida Inducida por Hidruros, que son la velocidad de propagación y el factor umbral de intensidad de tensiones K_{IH} , en el tubo en su estado original y el tubo sometido al tratamiento térmico con transformación $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$. Los resultados parciales obtenidos indicarían que el cambio de la textura tiene un efecto positivo para disminuir la susceptibilidad a la rotura diferida inducida por hidruros. Para confirmar esta hipótesis resta evaluar el efecto de la nueva microestructura, de la que no existe referencias bibliográficas hasta el momento, sobre el factor K_{IH} .

Palabras clave: Tubo de Presión, Textura, Zr-2,5Nb, RX, Microestructura, Rotura diferida inducida por hidruros

ABSTRACT

The microstructure of CANDU pressure tubes (PT) of Zr-2.5Nb alloy, used currently in the nuclear reactors, consist of elongated α -Zr (hcp) phase in longitudinal direction surrounded by a continuous layer of β -Zr (bcc-metastable) phase network. During the fabrication route, PT develops a strong texture, measured by X-ray diffraction, with the normal direction of the (0002) basal plane mainly oriented towards the transverse direction.

The anisotropic microstructural characteristics and the service conditions of the PT (temperature, neutron flux, mechanical stress) induce dimensional and mechanical properties changes that may reduce the component life trough Delayed Hydride Cracking (DHC), irradiation growth and creep (thermal or irradiation induced).

The objective of this work is to improve the behavior of in service PT modifying the original texture by applying thermo-mechanical treatments. The change of the original PT texture (mainly in the tangential direction) was observed as an increase in the radial direction by cold rolling and important increase in the longitudinal direction by high temperature thermal treatment with a phase change α - β - α .

Finally, the materials were characterized by measuring DHC parameters, such as propagation velocity and threshold stress intensity factor K_{IH} in as received PT and in the heat treated ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$) and tempered. Up to this time results show good behavior against DHC in the changed texture material.

Keywords: Pressure Tube, Texture, Zr-2.5Nb, RX, microstructure, DHC

INDICE

RESUMEN 3

ABSTRACT 4

INTRODUCCIÓN 7

CAPÍTULO 1..... 13

1. Características de los tubos de presión de Zr-2,5Nb..... 13

1.1 Proceso de fabricación en tubos de presión tipo CANDU 13

1.2 Definiciones de planos y direcciones en tubos y placas..... 14

1.3 Microestructura y morfología 14

1.4 Mecanismos de deformación en el Zr y sus aleaciones..... 17

1.5 Densidad de dislocaciones en Zr y aleaciones 21

CAPÍTULO 2..... 26

2. Textura cristalográfica..... 26

2.1 Descripción de la textura..... 26

2.2 Tipos de textura 28

2.3 Representación de la textura cristalina..... 36

CAPÍTULO 3..... 44

3. Hidrógeno en aleaciones de Circonio 44

3.1 Ingreso de Hidrógeno en los Tubos de Presión 44

3.2 Características de los hidruros de Zr..... 44

3.3 Hidruros en los tubos de presión Zr-2,5Nb 47

3.4 Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH)..... 48

CAPÍTULO 4..... 53

4. Procedimiento experimental 53

4.1 Ensayo de laminación 53

4.2 Tratamientos térmicos 55

4.3 Descripción de rutas de deformación y tratamientos térmicos..... 56

4.4 Preparación de muestras 57

4.5 Difracción de rayos X..... 59

4.5.1.a Determinación de fases 61

4.5.1.b Determinación de la densidad de dislocaciones..... 62

4.5.2 Determinación de textura cristalográfica- factores de textura 65

4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	66
4.7 Microdureza	66
4.8 Rotura Diferida Inducida por Hidruros.....	68
4.9 Ensayos de determinación del K_{IH}	73
CAPITULO 5	79
5.1 Análisis de diagramas de difracción de rayos X	79
5.1.1 Análisis de diagramas RX en Rutas 0 y 1.....	79
5.1.2 Diagramas de difracción RX de las rutas en los procesos.....	82
5.1.3 Diagrama de difracción de la muestra de Ruta 6 hidrurada.....	85
5.1.4 Determinación de la densidad de dislocaciones y microdureza	87
5.2 Textura.....	89
5.2.1 Determinación de la textura cristalográfica	89
5.3 Microestructura	96
5.4 Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH)	99
CONCLUSIONES.....	112
TRABAJO FUTURO.....	114
PRESENTACIONES A CONGRESOS.....	115
ANEXOS.....	116

INTRODUCCIÓN

Una de las centrales nucleares actualmente operativas en la Argentina es la Central Nuclear Embalse (CNE) situada en la provincia de Córdoba. La CNE posee tecnología CANDU (CANadian Deuterium Uranium), que en términos generales consiste en un reactor de agua pesada presurizada (PHWR) que utiliza como elemento combustible óxido de uranio natural (no enriquecido) y como moderador de neutrones, agua pesada (D_2O), óxido de deuterio. En la Figura 1 se muestra un esquema de este tipo de centrales [1].

El reactor tipo CANDU está constituido por un recipiente llamado Calandria que es atravesado horizontalmente por los canales de combustible. Como se muestra en el esquema de la Figura 2, dichos canales constan de dos tubos concéntricos, uno interior denominado tubo de presión (TP) y otro exterior denominado tubo de calandria (TC) [2]. Ambos tubos se encuentran aislados térmicamente por un anillo de CO_2 . Dentro del TP se ubican los elementos combustibles de uranio natural y entre ellos circula agua pesada, D_2O , que actúa como moderador y como fluido de intercambio de calor.

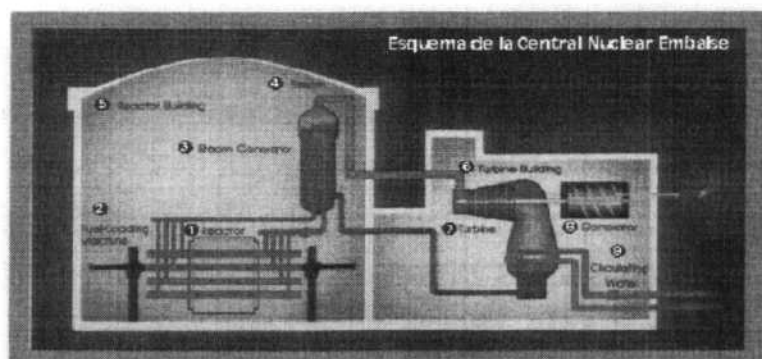


Figura 1. Esquema de una central nuclear tipo CANDU (CNE Argentina)[1]

El rango de temperaturas de operación del refrigerante va desde 250 a 300 °C entre la entrada y la salida de los tubos de presión.

Estos tubos están fabricados de una aleación de Zr-2,5Nb que se caracteriza por tener buenas propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión y baja sección eficaz de absorción de neutrones.

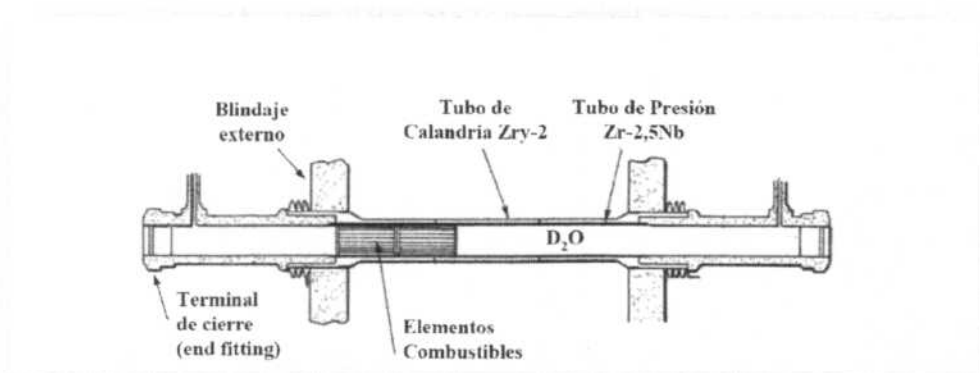


Figura 2. Esquema de un canal de combustible de un reactor CANDU [2]

Durante el funcionamiento del reactor, los tubos están sometidos a un estado de tensión biaxial (circunferencial y axial) producto de la presurización interna del orden de 10 MPa y a altos flujos de neutrones rápidos.

Estas condiciones de operación promueven cambios dimensionales y en las propiedades mecánico-metalúrgicas del material en forma anisotrópica debido a la fuerte textura cristalina introducida en las etapas finales de fabricación.

Bajo las condiciones operativas, de presión, temperatura e irradiación, los tubos de presión pueden sufrir tres mecanismos de degradación que afectan la estabilidad estructural debido a la anisotropía.

Uno de ellos es el fenómeno conocido como crecimiento por irradiación [7-8, 10], que consiste en la deformación sin cambio de volumen bajo el flujo de neutrones de alta energía (sin tensiones aplicadas).

Otro fenómeno es la fluencia térmica o creep [9-10], que se define como una deformación continua y permanente a una temperatura elevada como producto de una tensión elástica aplicada sobre el material, que no produciría deformación permanente en un ensayo de tracción o compresión convencional (en ausencia de irradiación).

El tercer fenómeno es la rotura diferida inducida por hidruros (RDIH) [11], generado por la precipitación y fractura de hidruros al superarse el límite de solubilidad del hidrógeno en Zr. Los hidruros son una fase frágil que con tensiones adecuadas pueden fracturarse y propagar una fisura en el seno del material. Este fenómeno se presenta principalmente cuando la temperatura de operación disminuye, como ocurre en el caso de una parada programada del reactor.

Con el fin de atenuar estos efectos nocivos sobre los tubos de presión se plantea como objetivo de este trabajo el diseño de una serie de tratamientos termo-mecánicos en laboratorio que modifique la textura cristalina actual. Por otra parte, se pretende que dichos procesos termo-mecánicos sean factibles de ser aplicados en los procesos industriales estándar.

Más específicamente, por una parte se pretende obtener una textura final con una contribución más intensa en la dirección Radial-Normal del tubo, lo cual se espera por resultados previos publicados en la literatura abierta que disminuya el efecto de la RDIH, y por otra parte obtener una textura más uniforme, que equivale a tener un material más isótropo, lo cual redundaría en una disminución del crecimiento por irradiación [3-6].

Los tratamientos termo-mecánicos se aplicaron a un TP en una etapa anterior a la de finalización del proceso de fabricación estándar, específicamente al tubo extrudido en caliente. Para el seguimiento de la evolución de la textura cristalina se realizaron las mediciones de las figuras de polos directas por difracción de rayos X. También se estudió la evolución microestructural de los distintos tratamientos a través de la utilización de microscopía electrónica y óptica. La caracterización de las fases y la densidad de dislocaciones fue realizada mediante el análisis de diagramas de difracción de rayos X. Para completar la caracterización se realizaron ensayos de algunas propiedades mecánicas de interés, como ser la microdureza y los parámetros que caracterizan a la rotura diferida inducida por hidruros.

El trabajo se presenta en forma de capítulos, en donde se describen las generalidades de los fenómenos estudiados, los materiales y métodos utilizados, y finalmente se discuten los resultados obtenidos. A continuación se detalla el contenido de cada capítulo.

En el Capítulo 1 se describe brevemente el proceso de fabricación de los tubos de Presión estándar de la aleación Zr-2,5Nb y las características microestructurales y de deformación de la aleación.

En el Capítulo 2 se dan las generalidades de la textura cristalina para los metales de estructura hexagonal compacta (hcp). Se describen los sistemas de deformación y maclado y como afectan los tratamientos termo-mecánicos y la irradiación a dichos procesos.

En el Capítulo 3, se abarca la descripción del fenómeno Rotura Diferida Inducida por Hidruros, y el efecto que tiene la textura cristalina sobre este mecanismo de degradación.

En el Capítulo 4, se presenta la parte experimental de esta Tesis. En la misma se describen las técnicas y procedimientos utilizados a lo largo del trabajo: laminación, tratamientos térmicos, microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX): densidad de dislocaciones y textura cristalina, microdureza, velocidad de propagación de fisuras por RDIH y el factor umbral de intensidad de tensiones K_{IH} .

El Capítulo 5 se presentan los resultados y las discusiones de los ensayos experimentales.

Finalmente se exponen las conclusiones y las perspectivas futuras que surgen de este trabajo, las cuales están orientadas al análisis de cambios de variables en las rutas de los tratamientos termo-mecánicos en relación a la obtención de un mejor comportamiento de las distintas propiedades analizadas.

REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN

FIGURAS DE LA INTRODUCCIÓN

Figura 1. Esquema de una central nuclear tipo CANDU [1]

Figura 2. Esquema de un canal de combustible de un reactor CANDU [2]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE LA INTRODUCCIÓN

- [1] Fuente página oficial CNEA - Divulgación
http://www.cnea.gov.ar/xxi/divulgacion/reactores/m_reactores_fii.html.
- [2] J.A.L. Roberson . "Nuclear Power in Canada: The CANDU System", AECL Report, AECL-623 8, revision 2, 1990.
- [3] S.S.Kim, Y.S. Kim. " K_{II} in radial textured Zr-2.5 %Nb pressure tube". Journal of Nuclear Materials, 279, pp. 286-292, 2000
- [4] R.A.Holt. "In reactor deformation of cold-worked Zr-2.5Nb pressure tubes". Journal of Nuclear Materials, 372, pp. 182-214, 2008
- [5] M.R.Daymond, R.A.Holt, S.Cai, P.Mosbrucker, S.C.Vogel. "Texture inheritance and variant selection though an hcp-bcc-hcp phase transformation". Acta Materialia, 59, pp. 4053-4066, 2010.
- [6] R. A. Holt, S. A. Aldridge - "Effect of extrusion variables on crystallographic texture of Zr-2.5 wt%Nb" Journal of Nuclear Materials, 135, pp. 246-259, 1985.
- [7] R.A. Holt, A.R. Causey, M. Griffiths and E.T. C. Ho. "High Fluence Irradiation Growth of Cold-Worked Zr-2.5Nb" Zirconium in the Nuclear industry: Twelfth international Symposium, ASTM STP 1354, G.P. Sabol and G.D. Moan, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 86-104, 2000.
- [8] R.G. Fleck, R.A. Holt, V. Perovic and J. Tadros. "Effect of Temperature and Neutron Fluence on Irradiation Growth of Zr-2.5wt% Nb". Journal of Nuclear Materials, 159, pp. 75-85, 1988.
- [9] A.R. Causey, R.A. Holt, N. Christodoulou and E.T.C. Ho. and E.T. C. Ho "Irradiation Enhanced Deformation of Zr-2.5Nb Tubes at Hight Neutron Fluence" Zirconium in the Nuclear industry: Twelfth international Symposium, ASTM STP 1354, G.P. Sabol and G.D. Moan, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 74-85, 2000.

[10] R.A. Holt "In Reactor Deformation in cold-worked Zr-2.5Nb pressure tubes". Journal of Nuclear Materials, 372, pp. 182-214, 2008.

[11] IAEA TECDOC 1410, Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors, Final report of a coordinated research project, 1998-2002, October 2004.

CAPÍTULO 1

1. Características de los tubos de presión de Zr-2,5Nb

1.1 Proceso de fabricación en tubos de presión tipo CANDU

Los tubos de presión estándar se obtienen por un proceso de fabricación que consiste en una serie de etapas como las que se describen en la Figura 1.1 [1]. El proceso se inicia con un lingote obtenido por fundición de esponja de circonio y de los aleantes necesarios para obtener la composición química deseada (Zr-2,5Nb). La misma se realiza por cuádruple fundición de arco en vacío, para reducir el efecto perjudicial que produce la presencia de cloro, el cual deberá mantenerse por debajo de 0,5 ppm. Posteriormente se le realiza un proceso de mecanizado y perforado, donde se obtiene un producto cilíndrico de aproximadamente 200 mm de diámetro que se denomina "Billet", al que se le realiza un templeado desde el campo beta (Figura 1.3) de la aleación (Beta Quenching) con la finalidad de homogenizar la microestructura. A continuación se realiza un proceso de extrusión a 815°C donde se obtiene el tubo propiamente dicho. Luego se deforma en frío a través de una operación de trefilación en la cual introduce una deformación de alrededor de un 30%. (Usualmente llevado a cabo en dos pasos de 12 a 15 % cada uno). Posteriormente se realiza un pulido externo para eliminar posibles defectos y un bruñido de la superficie interna. Finalmente se le realiza un relevado de tensiones a una temperatura de 400°C por un periodo de 24 horas en un horno autoclave para formar una barrera de óxido superficial protectora contra la corrosión. [1]

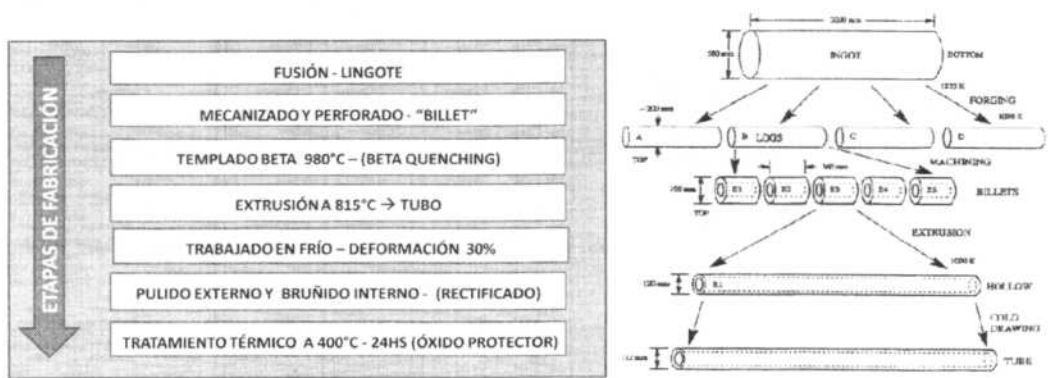


Figura 1.1. Descripción del proceso de fabricación estándar de los tubos de presión de Zr-2,5Nb de las centrales nucleares tipo CANDU [1].

1.2 Definiciones de planos y direcciones en tubos y placas

A lo largo del trabajo se utilizan muchas referencias a planos y/o direcciones normales a planos que son de utilidad. Para ello se definen en este punto la convención utilizada en el resto de los capítulos.

Para un tubo se definen los planos según la normal a dicho plano como se muestra en la Figura 1.2. La dirección axial que coincide con la dirección de extrusión se denomina longitudinal y la dirección que define el plano circular se denomina transversal.

Para el caso de una placa la nomenclatura es similar, solamente cambia la dirección radial por la denominación normal.

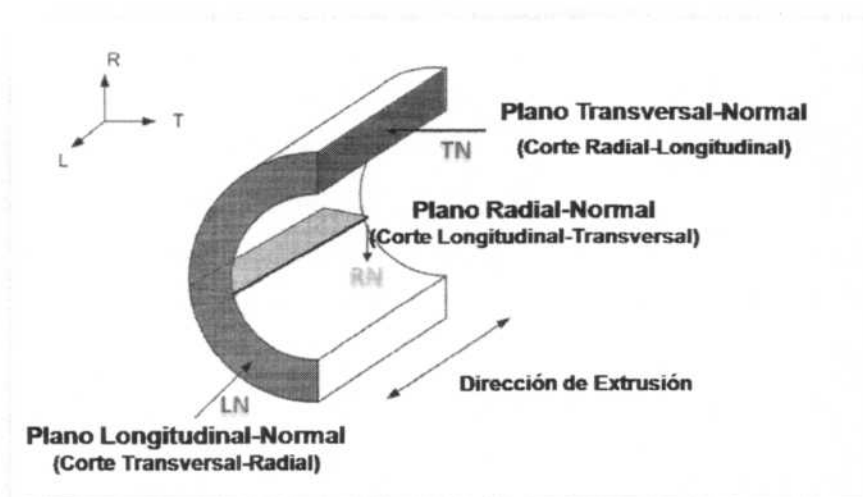


Figura 1.2. Representación de los planos y direcciones de referencia en un tubo.

1.3 Microestructura y morfología

De acuerdo al diagrama de fases en equilibrio para esta aleación que se muestra en la Figura 1.3 [2], y la composición nominal de la aleación Zr-2,5Nb en peso, la estructura de equilibrio luego de la reacción monotectoide (610 °C) presentaría una fase α -Zr de estructura hexagonal compacta (hcp) con un contenido de aproximadamente 0,6% de Nb en peso y una fase β -Nb con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y más de 95% en peso de Nb. Sin embargo, luego del enfriamiento posterior al proceso de extrusión la

microestructura queda con una fase metaestable β -Zr (bcc) con aproximadamente 20%Nb en peso y la fase de equilibrio α -Zr.

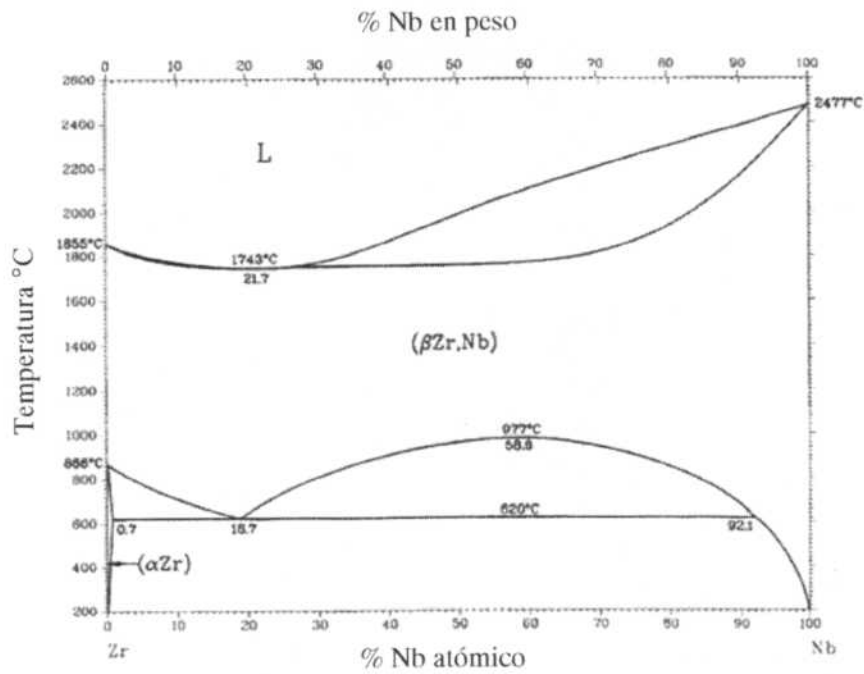


Figura 1.3. Diagrama de Fases de equilibrio de la aleación Zr - Nb

Esta fase β -Zr inicialmente retenida, puede descomponerse en la correspondiente fase de equilibrio β -Nb pasando por una serie de transformaciones dependiendo del tiempo y la temperatura que pueden incluir la aparición de otra fase metaestable intermedia ω (hcp) con un contenido muy bajo de Nb [3].

Luego del tratamiento térmico final de relevado de tensiones aplicados a los tubos a 400°C durante 24 hs resulta el estado final de la microestructura, quedando la fase β -Zr con aproximadamente 40% de Nb en peso y la fase α -Zr con menos de 1% de Nb. El efecto del enriquecimiento de Nb de la fase beta se puede ver en un diagrama TTT [4] como se muestra en la Figura 1.4 para la evolución de la fase metaestable donde se indica con una flecha el caso particular de 400°C durante 24 hs.

Elemento	Composición
Niobio	2,5 a 2,8% en peso
Oxígeno	1000 a 1300 ppm
Carbono	< 125 ppm
Cromo	< 100 ppm
Hidrógeno	< 5 ppm
Cloro	< 5 ppm
Hierro	< 650 ppm
Niquel	< 35 ppm
Nitrógeno	< 65 ppm
Silicio	< 100 ppm
Tantalio	< 100 ppm
Circonio y otras impurezas	Balance



En la Figura 1.6 se muestra la representación de los planos y direcciones cristalinas para distintos sistemas de deslizamiento en estructuras hcp, tales como el Zr y aleaciones. En la Tabla 1.2 se describen los principales modos de deslizamiento para distintos sistemas.

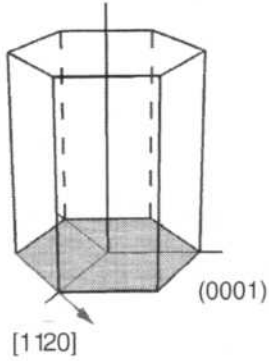
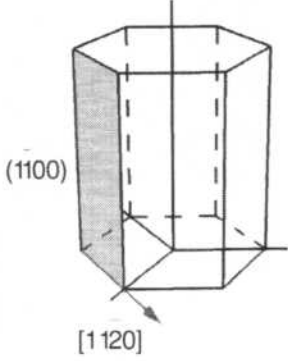
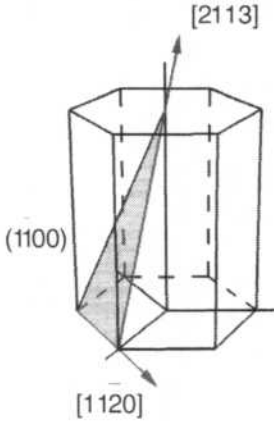
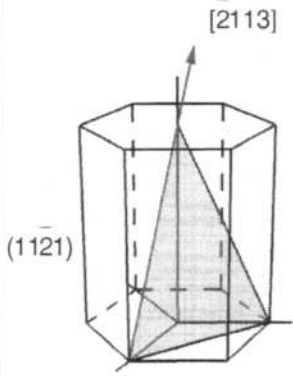
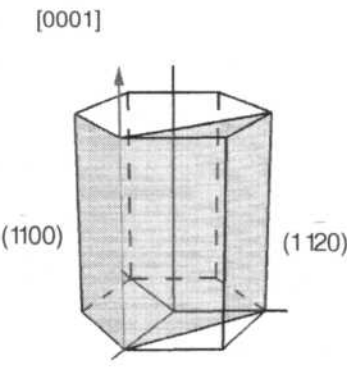
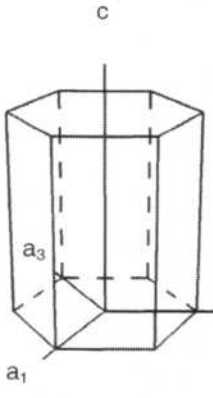
 Basal $\langle a \rangle$ $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	 Prismático tipo I $\langle a \rangle$ $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	 Piramidal tipo I $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle \langle a \rangle$ $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}3 \rangle \langle c+a \rangle$
 Piramidal tipo II $\langle c+a \rangle$ $\{11\bar{2}1\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	 Prismático tipo I $\langle c \rangle$ $\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ Prismático tipo II $\langle c \rangle$ $\{11\bar{2}0\} \langle 0001 \rangle$	 Ejes de referencia en el sistema hexagonal

Figura 1.6. Representación de sistemas de deslizamiento en Zr y aleaciones.

El maclado es un movimiento de planos de átomos en la red, paralelo a un plano de simetría (de macla) de manera que la red se divide en dos partes simétricas, con diferente orientación (Figura 1.7). Los mecanismos de macla compiten con los de deslizamiento durante la deformación plástica, desempeñando los primeros un papel esencial dependiendo de las condiciones de deformación. La definición de maclado como de tracción o compresión se refiere a la unidireccionalidad del mismo a lo largo del eje $\langle c \rangle$.

Tabla 1.2. Modos de deformación plástica en α -Zr y aleaciones. En el número de sistemas no se considera la dirección opuesta en el deslizamiento

Modo	Tipo	Familia planos	Vector Burgers	Nº sistemas
Basal $\langle a \rangle$	Deslizamiento	$\{0001\}$	$\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$	3
Prismático tipo I $\langle a \rangle$	Deslizamiento	$\{10 \bar{1} 0\}$	$\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$	3
Piramidal tipo I $\langle a \rangle$	Deslizamiento	$\{10 \bar{1} 1\}$	$\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$	3
Prismático tipo I $\langle c \rangle$	Deslizamiento	$\{10 \bar{1} 0\}$	$\langle 0001 \rangle$	3
Prismático tipo II $\langle c \rangle$	Deslizamiento	$\{11 \bar{2} 0\}$	$\langle 0001 \rangle$	3
Piramidal tipo I $\langle c+a \rangle$	Deslizamiento	$\{10 \bar{1} 1\}$	$\langle 11 \bar{2} 3 \rangle$	12
Piramidal tipo II $\langle c+a \rangle$	Deslizamiento	$\{11 \bar{2} 1\}$	$\langle 11 \bar{2} 3 \rangle$	6
TTW1	Maclado Tracción	$\{10 \bar{1} 2\}$	$\langle \bar{1} 011 \rangle$	3
CTW1	Maclado Compresión	$\{11 \bar{2} 2\}$	$\langle \bar{1} \bar{1} 23 \rangle$	3
TTW2	Maclado Tracción	$\{11 \bar{2} 1\}$	$\langle \bar{1} \bar{1} 26 \rangle$	3
CTW2	Maclado Compresión	$\{10 \bar{1} 1\}$	$\langle 10 \bar{1} \bar{2} \rangle$	3

El principal modo de deformación del Zr- α (hcp) es el deslizamiento sobre planos prismáticos del tipo I $\{10 \bar{1} 0\}$ con vector de Burgers $1/3\langle 11 \bar{2} 0 \rangle$ correspondiente a la dirección $\langle a \rangle$. Se ha observado que éste mecanismo de deformación es el que ocurre generalmente en un amplio rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta

aproximadamente 500°C. Asimismo sobre la misma dirección $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$, se ha observado deslizamiento sobre el plano basal $\{0001\}$ aunque sólo a elevadas temperaturas en granos con orientación desfavorable para el deslizamiento prismático [8].

Por otra parte, en las regiones de elevada concentración de tensiones tales como bordes de grano, han sido detectados indicios de deslizamiento del tipo $\{10\bar{1}1\}$ en la dirección $[11\bar{2}0]$. Los sistemas de deslizamiento con componente en la dirección $\bar{c}$ han sido observados sólo bajo condiciones de elevada constricción y también a altas temperaturas de deformación. Se trata de aquellos que tienen lugar sobre los planos piramidales de primer y segundo orden $\{10\bar{1}1\}$ y $\{11\bar{2}1\}$ en una dirección $\langle \bar{c} + a \rangle$ [9,10].

Para el maclado se han encontrado dos sistemas bajo tracción: $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$ y $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$ y dos sistemas bajo compresión: $\{11\bar{2}2\}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ y $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2 \rangle$.

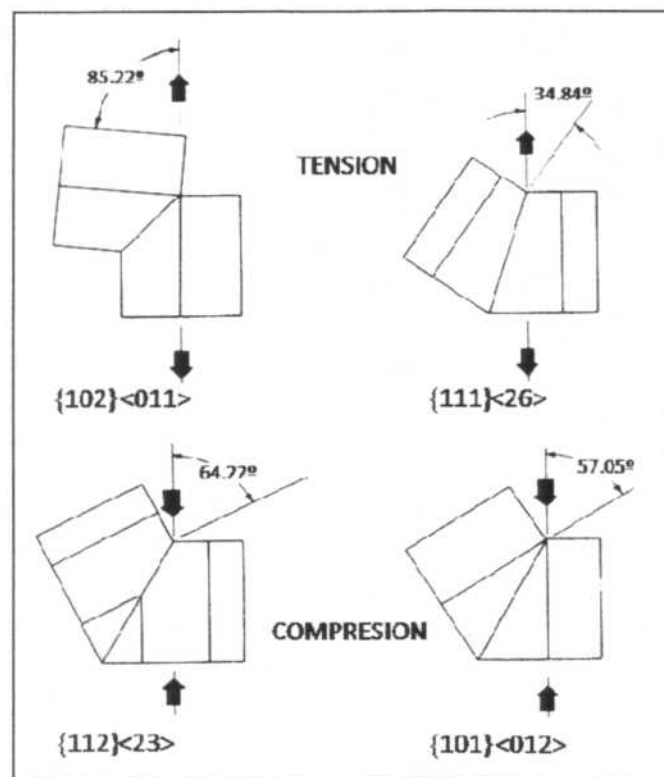


Figura 1.7. Esquema de los sistemas de maclado en Zr (hcp) y rotación de la red

Aunque en el maclado no se alcanzan altas velocidades de deformación, puede tener un rol muy importante en la deformación plástica, dado que permite reorientar las regiones de la red inicialmente desfavorables al deslizamiento mediante la rotación de la red cristalina,

favoreciendo el deslizamiento y permitiendo entonces la posibilidad de alcanzar mayores deformaciones. De ésta manera, el maclado activa nuevos sistemas de deslizamiento en regiones concentradoras de tensiones, como bordes de macla o en zonas de interacción entre dislocaciones y maclas [14]. A elevadas temperaturas las maclas observadas son del tipo $\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}012\rangle$ [8-9].

Para el caso del Zr policristalino, como en el caso de un tubo de presión, se ha determinado que el mecanismo principal de deformación plástica es por deslizamiento en los planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}\langle11\bar{2}0\rangle$ como los sistemas más activos [15, 16] en un amplio rango de temperatura. En un cristal hcp existen solamente dos sistemas independientes de deslizamiento de tipo prismático, en consecuencia se requieren al menos tres sistemas adicionales de los tipos basal y piramidal para acomodar una dada deformación plástica impuesta, de manera de obtener 5 sistemas independientes de acuerdo al criterio de Von Mises. Tal es el caso de deslizamiento por planos piramidales $\langle c+a\rangle$ [17] bajo compresión en el eje c (en lugar del maclado que se observa en el Zr monocristalino) y maclado $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ [18] en tracción del eje $\langle c\rangle$. Aumentando la tensión aplicada, las dislocaciones $\langle a\rangle$ comienzan a acumularse y a concentrar tensiones localmente haciendo posible que ocurra el deslizamiento cruzado [19]. Este deslizamiento cruzado es el mecanismo más probable para el comienzo del deslizamiento basal y piramidal $\langle a\rangle$ a temperatura ambiente.

1.5 Densidad de dislocaciones en Zr y aleaciones

En los tubos de presión tipo CANDU de Zr-2,5Nb se presenta una fuerte textura cristalográfica en la dirección tangencial-normal (TN) del tubo con una alta fracción de planos basales (0001) en la dirección tangencial. En tal caso, la densidad de dislocaciones del tipo $\langle c\rangle$ es generalmente determinada para los planos basales $\{0001\}$ en las direcciones, tangencial (TN) y radial (RN). Por otra parte, dado que el plano con normal en la dirección longitudinal (LN) tiene una alta fracción de planos $\{10\bar{1}0\}$ y el plano con normal en la dirección radial (RN) tiene una alta fracción de planos $\{11\bar{2}0\}$, la densidad de dislocaciones del tipo $\langle a\rangle$ es determinada para los planos LN y RN respectivamente [20].

La densidad de dislocaciones ρ_a del tipo $\langle a\rangle$ y ρ_c del tipo $\langle c\rangle$ está definida a partir de las siguientes relaciones, Ec. 1.1, utilizando el método de Williamson y Smallman [21]:

$$\rho_a = \frac{K_a \langle \varepsilon_a \rangle^2 \ln(r/r_0)}{b_a^2 \ln(D_a/2r_0)} \quad \rho_c = \frac{K_c \langle \varepsilon_c \rangle^2 \ln(r/r_0)}{b_c^2 \ln(D_c/2r_0)} \quad \text{Ec. (1.1)}$$

Donde se define:

$\langle \varepsilon_a \rangle^2$ y $\langle \varepsilon_c \rangle^2$: microdeformación cuadrática media

D_a y D_c : tamaño de dominio o cristalita promedio

b_a ; módulo del vector de Burgers de la dislocación tipo $\langle a \rangle$ correspondientes a los vectores $1/3 \langle 11 \bar{2} 0 \rangle$ y $1/3 \langle 10 \bar{1} 0 \rangle$

b_c ; módulo del vector de Burgers de la dislocación tipo $\langle c \rangle$ correspondiente al vector $\langle 0001 \rangle$

r_0 : radio interno del loop de dislocaciones considerado de valor 1 nm

r : radio externo del loop de dislocaciones, generalmente con valor de 50 nm

K_a y K_c : constantes que dependen de la forma de la distribución de la deformación, se considera $K_a = 52.1$ y $K_c = 26$ [22].

REFERENCIAS DEL CAPITULO 1

FIGURAS DEL CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Descripción del proceso de fabricación estándar de los tubos de presión de Zr-2,5Nb de las centrales nucleares tipo CANDU.

Figura 1.2. Representación de los planos y direcciones de referencia en un tubo.

Figura 1.3. Diagrama de Fases de equilibrio de la aleación Zr – Nb

Figura 1.4. Diagrama TTT para un tubo de presión de Zr-2,5Nb. Los números entre paréntesis indican el porcentaje de Nb según los planos que se hayan usado para la determinación por rayos X.

Figura 1.5. Morfología de la microestructura de un tubo de presión de Zr-2,5Nb de fabricación estándar en la dirección de laminación (parte oscura: fase alfa , parte clara: fase beta).

Figura 1.6. Representación de sistemas de deslizamiento en Zr y aleaciones.

Figura 1.7. Esquema de los sistemas de maclado en Zr (hcp) y rotación de la red

TABLAS DEL CAPÍTULO 1

Tabla 1.1 Composición química de los tubos de presión CANDU de Zr-2,5Nb

Tabla 1.2. Modos de deformación plástica en α -Zr y aleaciones. En el número de sistemas no se considera la dirección opuesta en el deslizamiento

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 1

[1] IAEA-TECDOC-1037 Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU pressure tubes – 1998.

[2] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria, Vol. 13 No. 5 (1992) pp. 577.

[3] M.T. Jovanovic, Y. Ma, R.L. Eadie, An SEM study of β -phase decomposition during annealing of Zr-2.5% Nb alloy; Journal Nuclear Materials 244 (1997) pp. 141-146.

- [4] M. Griffiths, J.E. Winegar, A. Buyers - The Transformation Behavior of the Beta-Phase in Zr-2.5Nb Pressure Tubes - Journal Nuclear Materials - Volume 383, Issues 1-2, 15 December 2008, pp. 28-33.
- [5] P. H. Davies, R. R. Hosbons, M. Griffiths, C. K. Chow, Correlation between irradiated and unirradiated fracture toughness of Zr-2.5Nb pressure tubes, Zirconium in the nuclear industry: 10 Int. Symp. ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley Eds, Philadelphia (1994) pp. 135-167.
- [6] C. E. L. Hunt and P. Niessen, J. Nucl. Mater., 35, 1970, P.134.
- [7] Y. Li, R. Rogge, and R. A. Holt - Development of local microstructure and crystallographic texture in extruded Zr-2.5Nb tubes -Materials Science and Engineering A, vol. 437, pp. 10-20, 2006.
- [8] Akhtar, A., 1973a. Basal slip in zirconium. Acta Metall. 21, 1-11.
- [9] Tenckhoff, E. Zeitschrift für Metalkunde, Vol. 63, 1972, p. 192.
- [10] Akhtar, A., 1973b. Compression of zirconium single crystals parallel to the c-axis. Journal of Nuclear Materials Vol. 47, 79-86.
- [11] Rappaport, E.J., Hartley, C.S., 1960. Deformation modes of zirconium at 77, 575, and 1075 K. Trans. Metall.Soc. AIME 218, 869-876.
- [12] Akhtar, A., Teghtsoonian, A., 1971. Plastic deformation of zirconium single crystals. Acta Metall. 19, 655-663.
- [13] Westlake, D.G., 1961. Twinning in zirconium. Acta Metall. 9, 327-331.
- [14] E. Tenckhoff, Review of Deformation Mechanism, Texture and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium Vase Alloys - Journal of ASTM International, Vol. 2 N° 4 (2005).
- [15] R.G. Ballinger, G.E. Lucas and R.M. Pelloux, J. Nucl. Mater. 126 (1984) 53-69
- [16] J.E. Bailey, J. Nucl. Mater. 7, (1962) 300-310.
- [17] O.T. Woo, G.J.C Carpenter and S.R. MacEwen, J. Nucl. Mater. 87 (1979) 70-80.
- [18] R.J. McCabe, E.K. Cerreta, A. Misra, G.C. Kaschner, C.N. Tome, Philosophical Magazine, Vol. 86, No 23, 11 (2006) 3595-3611.

- [19] F. Xu, R.A. Holt, M.R. Daymond "Evidence for basal $\langle a \rangle$ -slip in Zircaloy-2 at room temperature from polycrystalline modeling", J. Nucl. Mater. 373 (2008) 217-225.
- [20] Y.S.Kim, S.S.Kim . " Determination of dislocation density and composition of β -Zr in Zr-2.5 Nb pressure tubes using x-ray and TEM". Journal of Nuclear Materials, 317 (2003) 117-129.
- [21] G.K. Williamson and R.E. Smallman, "Dislocation Densities in some Annealed and Cold-Worked Metals from Measurements of the X-ray Debye-Sherrer Spectrum", Phil. Mag. Vol. 1 (1956) p. 3.
- [22] M. Griffiths, J.E. Winegar, J.F. Mecke, R.A. Holt - "X-ray line-broadening analysis of dislocations in a single crystal of Zr" Adv.X-ray Anal. 35 (1992) 593.

CAPÍTULO 2

2. Textura cristalográfica

2.1 Descripción de la textura

La textura cristalográfica en un material policristalino se refiere a la existencia de una distribución preferencial en la orientación de los granos según una dada dirección de referencia en la muestra. La presencia de textura cristalográfica implica la existencia de una anisotropía cristalográfica del material, la cual queda reflejada en la anisotropía de las propiedades físicas y mecánicas del material sometido a diferentes sollicitaciones.

La textura, no tiene en cuenta la forma de los granos; sino la distribución en orientaciones de los mismos dentro del material [1], en consecuencia la medida de la textura mediante difracción de rayos X, tiene en cuenta el promedio de intensidades difractadas por un conjunto de granos en el material, dentro del volumen difractante, sin considerar el tamaño y la forma de los granos.

El desarrollo de la textura cristalina en un producto depende, para un dado material, de su historia de fabricación. La evolución de la misma es el resultado entonces de una combinación de trayectorias o rutas de deformación y/o ciclos térmicos aplicados en forma conjunta o separada.

Para el caso de un tubo de presión Zr-2,5Nb del tipo CANDU obtenido por distintas etapas, las cuales fueron descriptas en el capítulo 1, que involucran en su estado final un proceso de extrusión a 815°C con posterior deformación en frío a través de una operación de trefilado, en la cual se logra una deformación de alrededor de un 30%, la textura resultante de la fase α -Zr presenta una fuerte componente con los polos basales alineados preferencialmente en la dirección tangencial del tubo (Figura 2.1), mientras que la fase β -Zr (Figura 2.2) no presenta ninguna relación de orientación respecto de la fase α -Zr [2].

La deformación plástica introducida durante el proceso de fabricación del tubo CANDU produce la rotación preferencial de los granos α -Zr hacia la dirección tangencial y está caracterizada principalmente por una microestructura de dislocaciones del tipo $\langle a \rangle$ y $\langle c \rangle$ (Figura 2.3) [3].

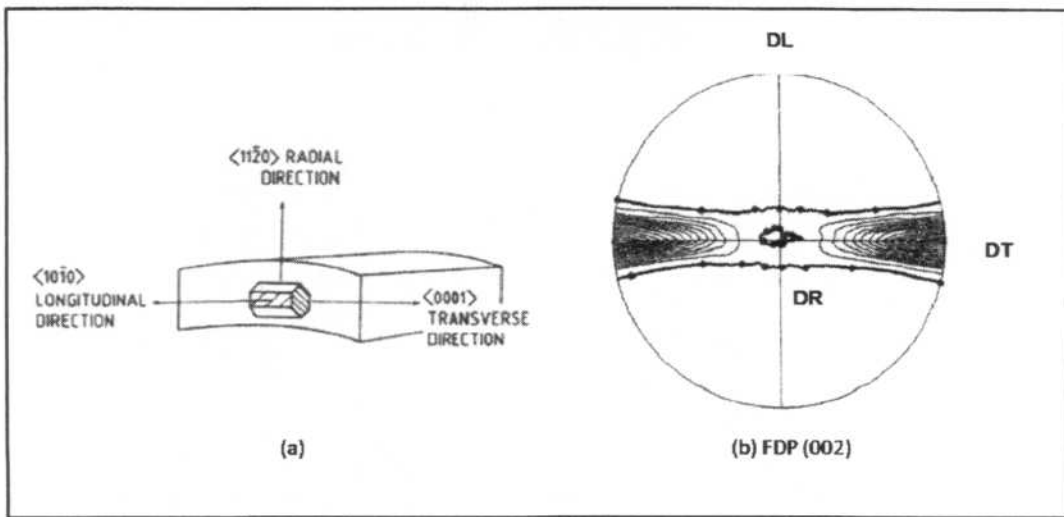


Figura 2.1. (a) Representación de la orientación cristalográfica de la mayoría de los granos α respecto a los ejes de referencia del tubo (b) figura de polos FDP (0002) de los granos α -Zr hcp en un tubo CANDU típico [2].

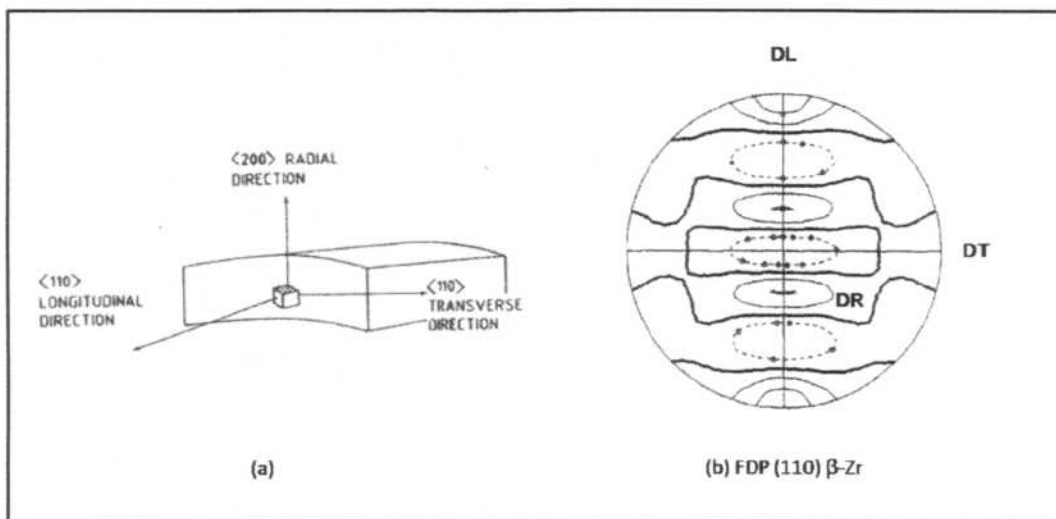


Figura 2.2. (a) Representación de la orientación cristalográfica de la mayoría de los granos β -Zr bcc respecto a los ejes de referencia del tubo (b) figura de polos FDP (110) de los granos β -Zr en un tubo CANDU típico [2].

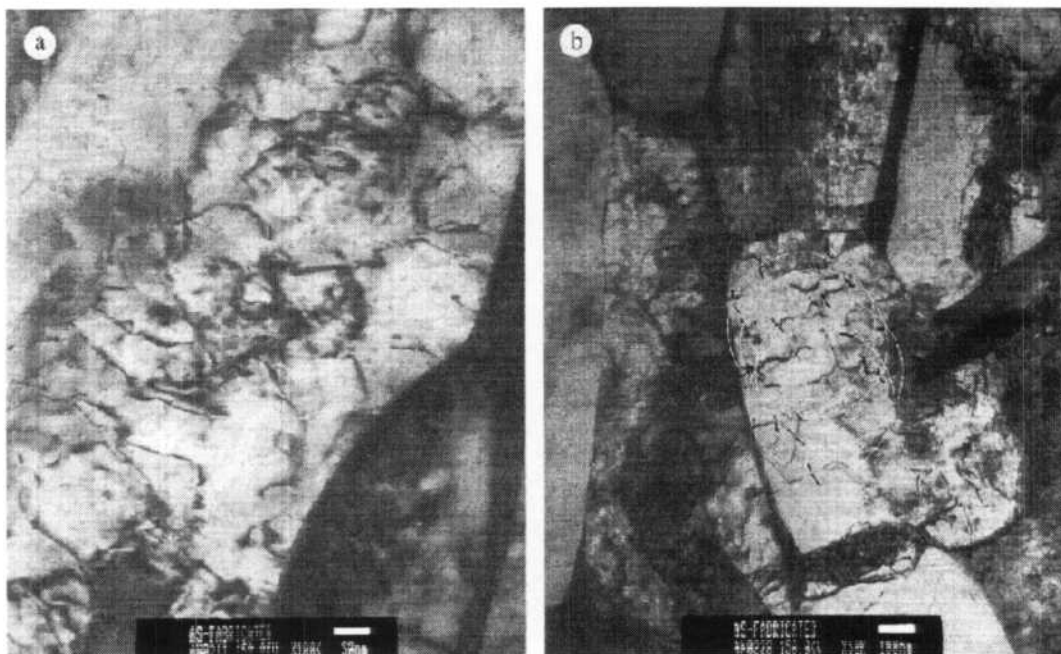


Figura 2.3. Observación por Microscopía Electrónica de Transmisión de dislocaciones: (a) tipo <a> y (b) tipo <c> en un TP de Zr-2,5Nb tipo CANDU [3]

2.2 Tipos de textura

2.2.1 Textura de deformación

En la mayoría de los análisis de textura en aleaciones de Zr realizados sobre productos como placas, chapas o tubos, se ha observado que el plano basal se encuentra alineado en forma paralela a la principal dirección de deformación. Sin embargo, los polos basales se orientan diferente en función de las condiciones de deformación impuestas por cada proceso en particular. Asimismo, en todos los productos semi-terminados deformados en frío, la dirección $[10 \pm 0]$ se encuentra alineada con la dirección de laminación.

Las primeras explicaciones concretas en el desarrollo de textura en Zr, fueron dadas por Hobson [4], a partir de la laminación de monocristales de Zr con distintas orientaciones iniciales. Concluyó que en las etapas iniciales de deformación, el maclado era el mecanismo responsable del desarrollo de textura, mientras que el deslizamiento lo era en las etapas finales.

En trabajos anteriores a Hobson, se realizaron experiencias de laminación en placas y tubos [5-6], observándose que luego de operaciones de laminación en frío (Figura 2.4), para niveles de reducción entre 20% y 50% sobre lingotes fundidos con orientaciones al

azar, se desarrollaba una textura caracterizada por polos basales ubicados sobre el plano DN-DT e inclinados 30° - 40° respecto de la dirección normal de la chapa o placa. Posteriores operaciones de reducción parecen solamente intensificar éste tipo de textura estable.

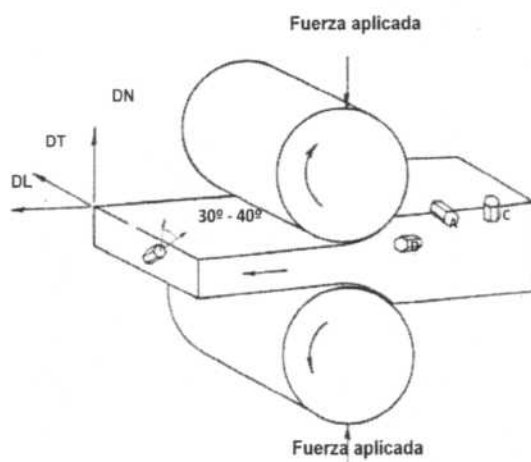


Figura 2.4. Desarrollo de la textura cristalográfica durante la laminación en frío de placas o chapas. (DN: Normal, DL: Longitudinal, DT: Transversal)

Durante la laminación, la deformación se produce por compresión en DN, por tensión en DL y, en menor medida, dependiendo de las dimensiones de la chapa, por tensión también en DT. Al laminar un lingote con orientaciones al azar, los granos con polos basales dentro de los 30° sobre la dirección de laminación (granos con orientación tipo D en figura 2.4), se deformarán por maclado $\{10\bar{1}2\}$. Esto produce una reorientación de los polos basales del material maclado hacia DN y DT debido a una rotación de la red de $\approx 85^{\circ}$. En caso de ocurrir un ensanchamiento de la chapa por tensión en DT, los granos con polos basales dentro de los 30° sobre DT (granos tipo A), se deformarán también por maclado $\{10\bar{1}2\}$ reorientando así la red maclada hacia DN. Por último, los granos tipo C, con polos basales dentro de los 30° sobre DN, se deforman por compresión a través de maclas tipo $\{11\bar{2}2\}$. Esto da como resultado que la red maclada reoriente, por una rotación de $\approx 64^{\circ}$, sus polos basales hacia DL y DT. Posteriormente, maclas de orden superior del tipo $\{10\bar{1}2\}$ y $\{11\bar{2}1\}$ activadas por componentes de tensión, vuelven a reorientar el material hacia DN [7].

En un trabajo de Tenckhoff [7], se investigó la evolución de la textura cristalina que tiene lugar en cada grano individual luego de una serie de secuencias de laminación en frío

sobre una chapa policristalina. Tenckhoff inició el estudio dentro del rango de deformación 0%-20%. Sus experiencias demostraron que:

- a) Cada grano individual satisface el criterio de compatibilidad de Von Mises. Al menos cinco sistemas de deformación mutuamente independientes, se demostraron activos.
- b) Los mecanismos de macla se activan en forma simultánea con los de deslizamiento; incluso para niveles de deformación del orden de 0.5%. En un policristal, esto ocurre independientemente de la posición inicial de los polos basales, incluso para aquellas orientaciones donde el deslizamiento a través de los planos prismáticos es más favorable.
- c) Además de los sistemas de macla, para bajos niveles de deformación sólo se observa deslizamiento a través de los planos prismáticos en la dirección $\langle a \rangle$. Este mecanismo causa efectos menores en la rotación de la red, aún cuando la deformación total sea muy importante.
- d) En aquellos granos con polos basales inicialmente orientados hacia DL y DT y, para posiciones intermedias en el meridiano DL-DT, maclas del tipo $\{10 \bar{1} 2\}$ y $\{11 \bar{2} 1\}$ son activadas. Las mismas tienden a orientar el polo basal hacia DN (posición estable final). Alternativamente, para una orientación inicial en torno a DN, los polos basales son alejados hacia DL y DT por maclas primarias $\{11 \bar{2} 2\}$. Casi simultáneamente, maclas de orden superior del tipo $\{10 \bar{1} 2\}$ y $\{11 \bar{2} 1\}$ reorientan la red hacia la posición estable, nuevamente en torno a DN.
- e) Los procesos descritos anteriormente se aplican hasta niveles de deformación entre 20% y 40%. Para mayores niveles de deformación, se observa la activación de maclas de orden superior con una posterior alineación de los polos basales hacia DN y con una dispersión de $\pm 30^\circ$ - 40° hacia DT.
- f) Para estos elevados niveles de deformación los bordes generados por la gran cantidad de maclas existentes previenen el desarrollo de nuevas maclas. Este nivel de constricción plástica favorece la activación de sistemas de deslizamiento con componentes $\langle c + a \rangle$. La dispersión final que manifiestan los polos basales de $\pm 30^\circ$ - 40° hacia DT se atribuye específicamente a la activación del sistema piramidal $\{11 \bar{2} 1\}$.

La laminación de tubos es similar, desde el punto de vista de las condiciones de tensión-deformación impuestas sobre el material, a la laminación de chapa o placa bajo condiciones de deformación plana. Es decir, aquella donde la relación ancho/espesor de la misma es mayor a 6 antes de iniciar el proceso de laminación. Bajo estas condiciones, se verifica que la chapa se deforma sólo por compresión en la dirección del espesor y por

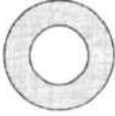
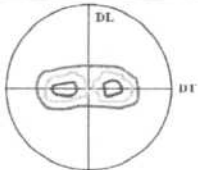
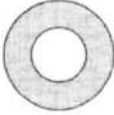
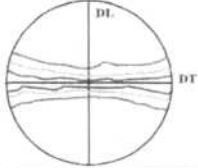
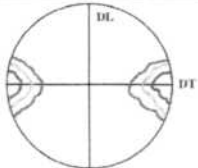
tensión en la dirección de laminación. La deformación que ocurre en la dirección transversal se considera despreciable.

En la laminación de productos tubulares y aplicables a placas, se define la relación entre los parámetros de reducción del espesor y el diámetro a partir del índice Q definido a continuación:

$$Q = \frac{\ln(t/T)}{\ln(\bar{d}/\bar{D})}$$

donde *t* es el espesor final del tubo, *T* el espesor inicial, $\bar{d}$ el diámetro medio final y $\bar{D}$ el diámetro medio inicial. Si se considera *Q*>1 significa que la reducción en espesor es mayor a la reducción en diámetro. Bajo estas condiciones, la deformación en la dirección transversal del tubo (o placa) es despreciable y se verifica un estado de deformación plana, resultando una textura con los polos basales orientados en ±30°-40° respecto a la dirección normal o radial sobre el plano DN-DT. Las posibles texturas de deformación que resultan de la aplicación de distintos índices de reducción *Q* se esquematizan en la Tabla 2.1 [8].

Tabla 2.1. Relación esquemática entre la textura de deformación resultante y los parámetros de reducción en procesos de laminación. [8].

Índice Q	Proceso de Reducción		Figura de polos (0002) (esquema)
	Producto Inicial	Producto Final	
> 1			
= 1			
< 1			

2.2.2 Textura de tratamientos térmicos

El Zr en su estado puro presenta la fase α -Zr de estructura hcp estable a bajas temperaturas y la fase β -Zr de estructura bcc estable a elevadas temperaturas. Los elementos aleantes pueden afectar la estabilidad relativa de las fases a una dada temperatura y producir un régimen bifásico ($\alpha + \beta$) a temperaturas intermedias. Cuando se aplica un tratamiento térmico desde una zona bifásica ($\alpha + \beta$) en equilibrio a otra monofásica β -Zr se busca la homogenización química de la aleación. Para ello se debe superar la temperatura de transición de las fases α/β , la cual es de 860°C para el Zr puro (Ver Capítulo 1).

Durante la transformación de fases $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ se produce un cambio en la textura cristalográfica asociada con la relación de orientación de los cristales de ambas fases α y β . De acuerdo a la relación de orientaciones de Burgers [9] se verifica que los planos compactos o densos en las dos fases $\{110\}\beta // \{0002\}\alpha$ son paralelos y las direcciones compactas de átomos primeros vecinos $\langle 111 \rangle \beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle$ son paralelas. Las periodicidades de los átomos según las direcciones $\langle 111 \rangle \beta$ y $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ próximas permiten explicar el crecimiento preferencial de los cristales en esas direcciones con una leve distorsión de la red cristalina, la cual se puede manifestar de acuerdo a las observaciones de estructuras martensíticas (α') y de tipo Widmanstätten [10].

Durante el calentamiento en la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ son posibles 6 tipos de orientaciones equivalentes de los granos β , mientras que durante el enfriamiento en la transición $\beta \rightarrow \alpha$ de tipo martensítico existen 12 variantes posibles de orientaciones. Durante ésta transformación se produce una significativa deformación debido al acomodamiento de los planos y direcciones que verifican la relación de orientación de Burgers. Desde la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ se produce una deformación de aproximadamente un 10% de contracción según la dirección $\langle 100 \rangle \beta$, una contracción $\sim 2\%$ y una expansión $\sim 10\%$ según las dos direcciones perpendiculares $\langle 110 \rangle \beta$ respectivamente (Figura 2.5)[11]. Las deformaciones asociadas con la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ son simplemente la inversa de las indicadas.

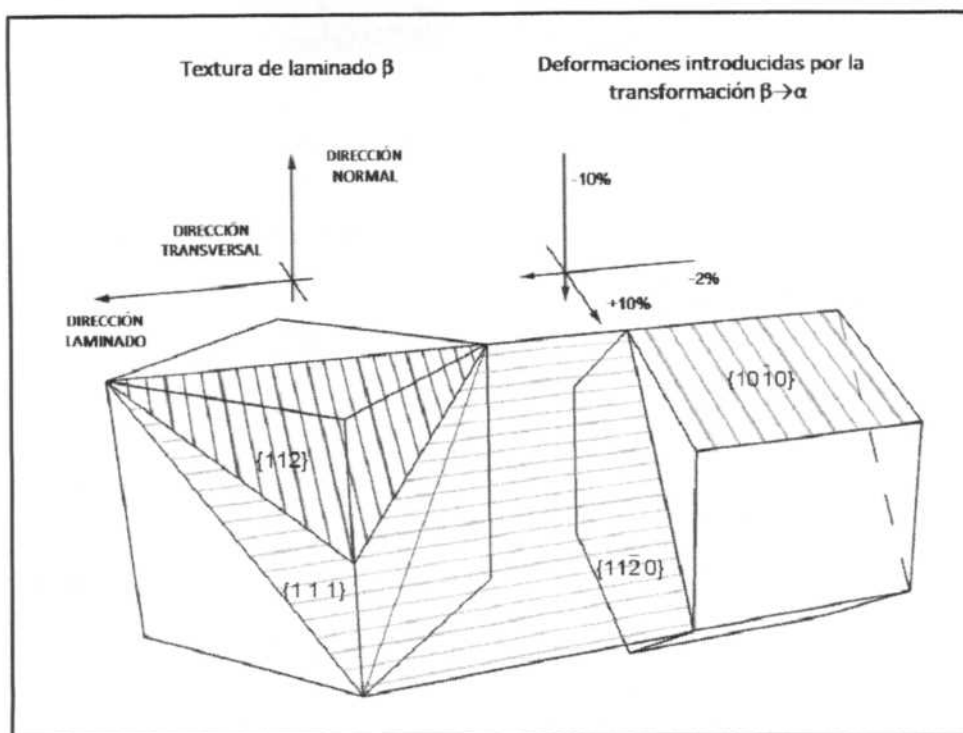


Figura 2.5. Descripción de la relación de orientaciones de Burgers entre las fases α y β y los cambios de la deformación asociados con la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ [11]

A partir de un tubo de presión tipo CANDU (Figura 2.1(b)) es posible modificar significativamente la textura típica de la fase α -Zr con los polos basales orientados mayoritariamente en la dirección tangencial del tubo hacia la dirección longitudinal mediante un tratamiento térmico hasta 975° C (Figura 2.6) [11]. Las texturas de las fases α y β representadas en las figuras de polos $\{0002\}\alpha$ y $\{110\}\beta$ están relacionadas por la relación de Burgers (Figuras 2.6 y 2.7). Se verifica también la relación de orientación para las figuras de polos $\{11\bar{2}0\}\alpha$ y $\{111\}\beta$.

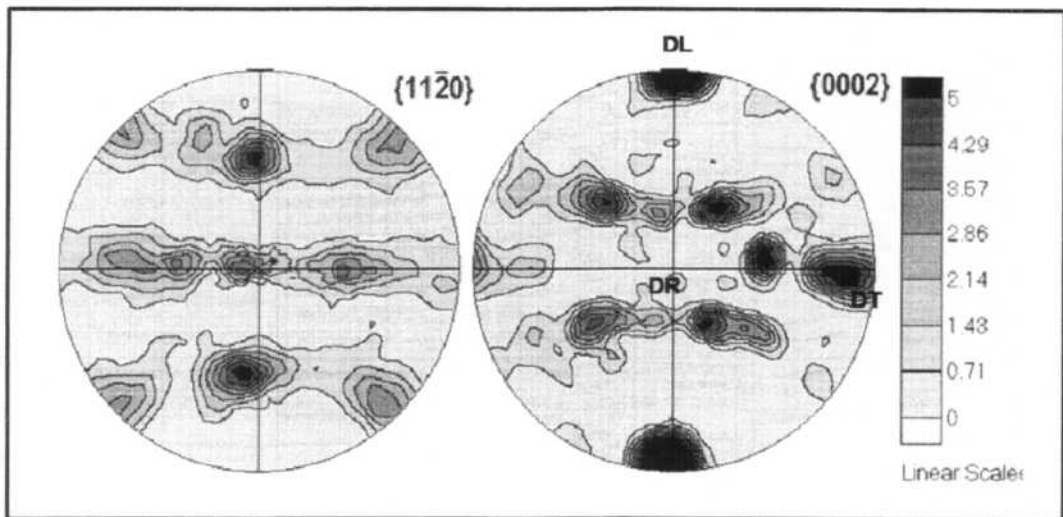


Figura 2.6. Textura α -Zr correspondiente a tratamientos térmicos hasta 975° C [11]

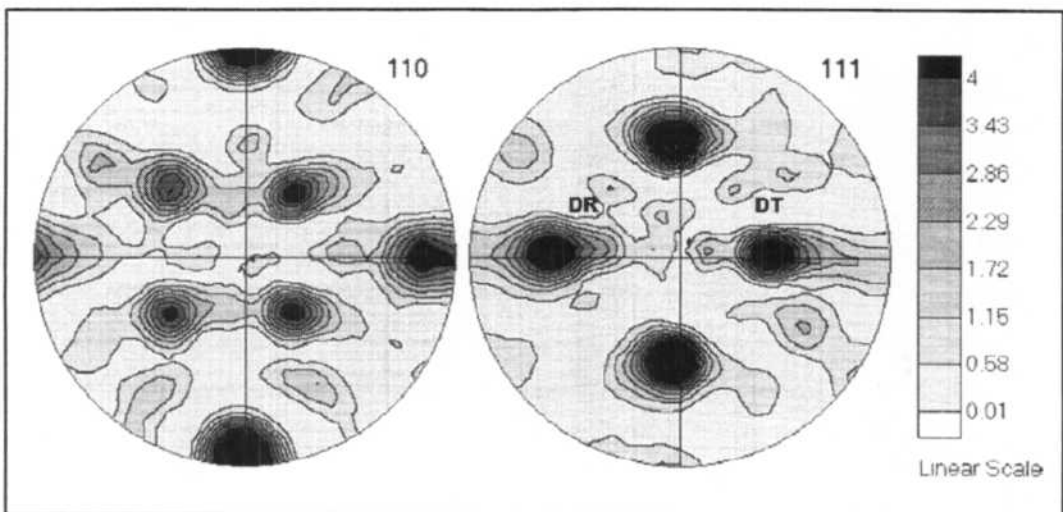


Figura 2.7. Textura β -Zr correspondiente a tratamientos térmicos hasta 975 ° [11]

2.2.3 Textura por irradiación

Durante el servicio, los tubos de presión además de estar sometidos a condiciones de operación de alta temperatura y presión también están sometidos a irradiación, dada por el flujo de neutrones rápidos. El hecho que los tubos posean una fuerte textura cristalina desarrollada durante el proceso de fabricación conduce a estos a experimentar una deformación anisotrópica. Como consecuencia se evidencia macroscópicamente que los tubos sufren un cambio dimensional, que viene dado por un aumento en su diámetro y longitud, a ello debe sumarse el efecto que ejerce el peso del conjunto de tubos el cual produce que los tubos se flexionen.

Existe también una diferencia en la microestructura a lo largo de un tubo de presión debido a la variación de temperatura durante el proceso de extrusión, esto también se ve reflejado en el ritmo de deformación del tubo. El comportamiento del tubo en operación se diferencia según como esté colocado en el reactor, posiciones relativas de la parte final "*back-end*" o inicial "*front-end*" [12].

Producto de la interacción entre los neutrones rápidos altamente energéticos y los átomos del tubo, se generan una serie de defectos, puntuales, vacancias e intersticiales, debido al desplazamiento de estos de sus sitios de red de equilibrio, también se generan defectos lineales, tales como lazos de dislocaciones y vacancias, entre otros. Esto modifica la microestructura del tubo y afecta las propiedades mecánicas y el comportamiento de deformación de los tubos durante el servicio.

En servicio los tubos sufren un aumento en su diámetro y longitud y una deflexión horizontal debido a la combinación de tres fenómenos: el creep térmico, el creep inducido por irradiación y el crecimiento por irradiación. Estos contribuyen conjuntamente a la deformación de los tubos. El creep depende fuertemente del proceso de extrusión y deformado en frío utilizado para fabricar el tubo. Las características microestructurales que controlan el comportamiento del creep son principalmente la textura, la forma del grano y la densidad de dislocaciones [13]. Se han realizado distintas experiencias para comparar el comportamiento de un tubo estándar con respecto a tubos modificados, es decir tubos en los cuales se ha aplicado trabajado mecánico con diferentes grados de deformación en frío también con tratamientos térmicos. En líneas generales los tubos modificados experimentaron un crecimiento anisotrópico diferente, mostrando una contracción en el crecimiento en las direcciones transversales como longitudinales, para una misma temperatura. Es decir, se obtuvo una menor tasa de crecimiento por irradiación para una temperatura fija, eso implicaría que los tubos deberían deformarse longitudinalmente en servicio [14]. El flujo neutrónico no afecta la anisotropía que produce el creep por irradiación, pero con el incremento del flujo neutrónico se afecta la temperatura de activación del creep térmico y la temperatura de activación del crecimiento por irradiación [13].

2.3 Representación de la textura cristalográfica

La textura cristalográfica puede ser evaluada utilizando métodos semi-cuantitativos o cuantitativos. El primero de ellos se refiere a la determinación de las denominadas figuras de polos directas (FDP) y el otro método consiste en la evaluación de la Función Distribución de Orientaciones Cristalográficas (FDOC) o la determinación de los factores de textura. En el presente trabajo nos referiremos solamente al caso de la determinación de las figuras de polos (0002) en las 3 direcciones del tubo o placa de Zr-2,5Nb, a partir de las cuales se realizará el análisis cuantitativo mediante la obtención de los factores de textura mediante un método de cálculo referido más adelante.

La interpretación de la distribución de orientaciones preferenciales, o componentes de textura, presentes en un policristal, se puede asociar en términos de las orientaciones de un monocristal equivalente. Ello implica que, para placas o tubos laminados, se pueda describir una componente de textura $\{hkil\}\langle uvtw \rangle$, de manera tal que los planos $\{hkil\}$ son paralelos a la superficie de la muestra y una dirección $\langle uvtw \rangle$, en esos planos, es paralela a una dirección principal de referencia en la muestra, como por ejemplo la dirección de laminación (placas) o la dirección longitudinal (tubos).

El método de la figura de polos directa, es la técnica que permite mediante difracción de rayos X, dar una descripción completa de la distribución de las intensidades difractadas medidas para una dada familia de planos difractantes $\{hkil\}$, con respecto a una terna de ejes fija a la muestra (Ver Anexo Capítulo 2, Figura A2.1).

La figura de polos se representa según los ejes de referencia del plano de la muestra seleccionado para la medida (Ver Anexo Capítulo 2, Figura A2.2). La información que se obtiene a partir de una figura de polos se analiza en relación a los refuerzos de intensidad difractada por los rayos X, considerando que cada orientación preferencial tiene asociado un valor de densidad de polos, el cual está representado por la relación entre las intensidades difractadas por la muestra con textura respecto a las correspondientes a una muestra sin textura. De ésta manera los valores medidos se representan en unidades "random" (asociadas a la muestra con orientaciones al azar) asignadas a cada línea de nivel, a fin de analizar los valores máximos y mínimos de cada nivel en función de cada componente de textura, como se muestra el ejemplo de la Figura 2.6. La elección en la representación del tipo de línea de nivel depende del programa de graficación utilizado, en nuestro caso se utilizará un código de distinción de los niveles por colores desde un valor mínimo en negro hasta el valor máximo en rojo.

2.3.1 Figuras de polos

La figura de polos directa está descripta por una proyección estereográfica en el plano de la muestra, en el cual se encuentra representada la distribución de direcciones normales (llamadas polos) a una dada familia de planos cristalinos en condición de difractar [15]. Los ejes de la proyección estereográfica coinciden con los tres ejes principales de la muestra. Si la muestra es un tubo, los ejes serán: la dirección radial (DR), la dirección tangencial (DT) y la dirección longitudinal (DL) (Ver Capítulo 1). Si la muestra es una placa, estos ejes serán: la dirección normal (DN), la dirección transversal (DT) y la dirección longitudinal (DL). Por lo general, el centro de la proyección coincide con la dirección normal o radial, según se trate de una placa o de un tubo.

En el capítulo 4 se refieren los detalles en la preparación de las muestras para las medidas por difracción de rayos X y en particular para la determinación de las figuras de polos con las condiciones de medida.

Experimentalmente, la figura de polos es obtenida a partir de una experiencia de difracción de rayos X. La difracción de rayos X se basa en la conocida ley de Bragg de la difracción: Ec. 2.1

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Donde:

λ = longitud de onda de los rayos incidentes sobre el material

d_{hkl} = espaciado cristalino entre planos de la familia $\{hkl\}$

θ = ángulo formado entre el haz incidente y la familia de planos $\{hkl\}$

La intensidad difractada en una dirección, por los planos de la familia $\{hkl\}$ que satisfacen la ley de Bragg, es proporcional a la distribución de la densidad de las normales o polos correspondientes a una familia de $\{hkl\}$ en los granos presentes en el material (Ver Anexo Capítulo 2, Figura A2.1)

Para determinar cada Figura De Polos (FDP) se fija en principio el ángulo 2θ de Bragg de difracción del plano difractante (hkl) obtenido para cada muestra a partir de diagramas de difracción de rayos X. Luego, para explorar todas las orientaciones del espacio, las intensidades difractadas $I_{ij}(\psi, \phi)$ por los cristales $\{hkl\}$ paralelos a la superficie de la muestra son medidas para cada posición angular en ψ y ϕ de la muestra (Figura 2.8).

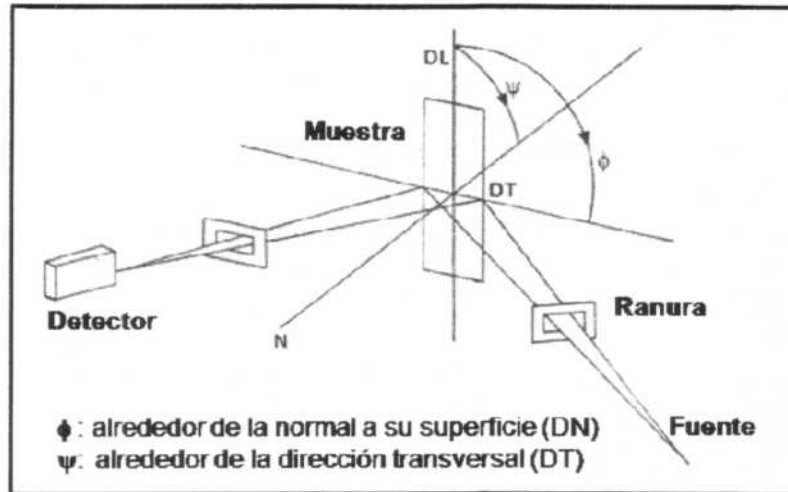


Figura 2.8. Método de reflexión. Esquema del montaje y de los movimientos de rotación de la muestra para la medida de figuras de polos

Se utiliza el método de reflexión de Schulz [16] para las medidas de figuras de polos incompleta en general hasta $\Psi=80^\circ$ para disminuir el efecto de defocalización del haz por efecto de las ranuras [17]. En particular para el caso de los tubos de presión las medidas se realizan hasta $\Psi=52.5^\circ$, tal como se indica en detalle en el capítulo 4 considerando el procedimiento de AECL [18] para la determinación de las figuras de polos $\{0002\}$ correspondientes a 3 muestras obtenidas del tubo para las 3 direcciones principales RN, TN, LN.

Las figuras de polos medidas son corregidas experimentalmente por ruido de fondo y por efecto de la defocalización resultante del ensanchamiento del pico de difracción a medida que aumenta el ángulo de inclinación ψ , ésta última corrección se calcula con el valor experimental del ancho de cada pico de difracción mediante el programa X'Pert Texture [19].

2.3.2 Cálculo del factor de Kearns de textura

A partir de las figuras de polos medidas por difracción de rayos X es posible realizar el cálculo de los factores de textura a fines de obtener un análisis cuantitativo de la distribución de las intensidades medidas. En el caso de los tubos de presión Zr-2,5Nb el factor de textura representa la distribución en la fracción de los polos basales (0002) para las tres direcciones principales de la muestra, siendo un índice del tipo de anisotropía

cristalina que en general se puede asociar al comportamiento anisotrópico en las propiedades del material.

En materiales de estructura cristalina hexagonal, por ejemplo Zr y aleaciones, se define el factor f de Kearns de textura [20] en la forma Ec. 2.2:

$$f_i = \frac{1}{N} \int_0^{\pi/2} I(\psi) \sin \psi \cos^2 \psi d\psi \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Donde:

i : indica la dirección de referencia sobre la que se calcula el factor de textura para las direcciones:

N : (normal) en el caso de placas o R (radial) en el caso de tubos.

T : (transversal) en el caso de placas o tubos.

L : (longitudinal) en el caso de placas o tubos.

$I(\psi)$: es la función distribución de intensidades medidas por rayos X y promediada en todo el círculo ϕ correspondientes a los polos basales para cada ángulo ψ .

N : es una constante de normalización dada por la Ec. 2.3:

$$N = \int_0^{\pi/2} I(\psi) \sin \psi d\psi \quad \text{Ec. (2.3)}$$

De acuerdo al método de AECL [18], los datos obtenidos de las figuras de polos para las proyecciones RN, TN y LN según las diferentes secciones de la muestra (Figura 2.6) son combinadas en una única proyección RN. Para ello, las coordenadas angulares ψ y ϕ en cada figura de polos se transforman desde un sistema (TN, LN) a otro sistema de interés (RN) en la proyección radial.

El correspondiente factor de Kearns resulta expresado por:

$$f_d = \sum [VF_i, \cos^2(\psi'_{id})]$$

Donde

d : dirección en la muestra donde se calcula el factor f

VF_i : la fracción de volumen de material

ψ'_{id} es el ángulo entre la dirección de interés y el centro del respectivo elemento de grilla definido en un intervalo $(\Delta\Psi, \Delta\Phi)$ (Ver Anexo Capitulo 2, Figuras A2.2 y A2.3), considerando para una proyección radial $\psi'_{id} = \psi_i$ para calcular el factor de textura radial.

Los correspondientes valores de ψ'_{id} para calcular el factor f en las direcciones longitudinal y transversal están dados por:

$$\Psi'_{iT} = \arccos [-\text{sen}(\psi_{iR}) \cdot \cos(\Phi_{iR})]$$

$$\Psi'_{iL} = \arccos [-\text{sen}(\psi_{iR}) \cdot \text{sen}(\Phi_{iR})]$$

El factor de Kearns puede asumir valores entre 0 y 1 y por constancia de volumen la suma de los factores en las 3 direcciones principales de la muestra debe ser 1. En el caso isotrópico, cuando la orientación de los cristales es al azar, el factor es igual a 1/3 en cada una de las 3 direcciones.

REFERENCIAS DEL CAPITULO 2

FIGURAS DEL CAPÍTULO 2

Figura 2.1. (a) Representación de la orientación cristalográfica de la mayoría de los granos α respecto a los ejes de referencia del tubo (b) figura de polos FDP (0002) de los granos α -Zr hcp en un tubo CANDU típico

Figura 2.2. (a) Representación de la orientación cristalográfica de la mayoría de los granos β -Zr bcc respecto a los ejes de referencia del tubo (b) figura de polos FDP (110) de los granos β -Zr en un tubo CANDU típico

Figura 2.3. Observación por Microscopía Electrónica de Transmisión de dislocaciones : (a) tipo $\langle a \rangle$ y (b) tipo $\langle c \rangle$ en un tubo de presión Zr-2.5Nb tipo CANDU

Figura 2.4. Desarrollo de la textura cristalográfica durante la laminación en frío de placas o chapas

Figura 2.5. Descripción de la relación de orientaciones de Burgers entre las fases α y β y los cambios de la deformación asociados con la transformación $\beta \rightarrow \alpha$.

Figura 2.6. Textura α -Zr correspondiente a tratamientos térmicos hasta 975 °C.

Figura 2.7. Textura β -Zr correspondiente a tratamientos térmicos hasta 975 °C.

Figura 2.8. Método de reflexión. Esquema del montaje y de los movimientos de rotación de la muestra para la medida de figuras de polos

TABLAS DEL CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Relación esquemática entre la textura de deformación resultante y los parámetros de reducción en procesos de laminación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 2

[1] G.Y.Chin – “Textured structures” Metals handbook. Vol.9, (2000) p.700.

[2] Wenjing Li – “Effect of texture on anisotropic thermal creep of pressurized Zr-2.5Nb Tubes” - Tesis de Doctorado. Queens University, Canada , 2009.

- [3] Y.S. Kim et al. – "Determination of dislocation density and composition of β -Zr in Zr-2.5Nb pressure tubes using X-ray and TEM". Journal of Nuclear Materials 317 (2003) 117-129.
- [4] D.O.Hobson – "Textures in deformed Zirconium Single Crystals" - Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242 (1968) 1105-1110.
- [5] B.A.Cheadle, C.E.Ells, W.Evans - "The development of texture in Zirconium Alloys Tubes". Journal of Nuclear Materials , 23 (1967) 199-208.
- [6] L. Picklesimer - "A preliminary examination of the formation and utilization of texture and Zircaloy-2 anisotropic," Electrochemical Technology 4 (No 7-8): 289-300 (July-August 1966).
- [7] E.Tenkhoﬀ – "The development of deformation texture in zirconium during rolling in sequential passes" Metallurgical Transactions A, 9^a (1978) 1401-1412.
- [8] U.F.Kocks, C.N.Tomé, H.R.Wenk. "Texture and Anisotropy" Cambridge University Press, (2005) p.207.
- [9] W. G. Burgers and F. M. Jacobs. "On the process of Transition of Cubic-Body-Centered Modification into the hexagonal-Closed-packed Modification of Zirconium" Physica, vol. 1, p. 561-584 (1934).
- [10] K.Darbina, M.Gasperin. "Aspects intra et intergranulaire de la plasticité cyclique et de l'endommagement". Report LPMTM, Université Paris-Nord, 1991, 1-26.
- [11] M.R. Daymond, R.A. Holt, "Texture inheritance and variant selection through an hcp-bcc-hcp phase transformation". Acta Materialia, 58 (2010) 4053-4066.
- [12] G.A. Bickel, M. Griffiths. "Manufacturing variability and deformation for Zr-2.5Nb pressure tubes" Journal of Nuclear Materials 383 (2008) 9-13.
- [13] A.R. Holt. "Irradiation-Enhanced Deformation of Zr-2.5Nb Tubes at high Neutron Fluence", Zirconium in the Nuclear Industry: Twenty international Symposium, ASTM STP 1354, G. P Sabol and G.D. Moan, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000, pp 74-85.
- [14] R.E. Fleck, R.A. Holt. "Effects of temperature and neutron fluence on irradiation growth of Zr-2.5Nb". Journal of Nuclear Materials 159 (1988) 75-85.

- [15] B.D.Cullity. "Elements of x-ray diffraction". Second Edition, Addison-Wesley Publishing Co Inc. 1978.
- [16] L.G.Schulz. "A Direct Method of Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter X-Ray Spectrometer". J.Appl. Physics, 20 (1949) 1030.
- [17] B.Gale, D.Griffiths. "Influence of instrumental aberrations on the Schultz technique for the measurement of the pole figures". British Journal of Applied Physics, 11 (1960) 96-102.
- [18] A.Buyers, M.Griffiths. "Procedure for crystallographic texture measurement and line profile analysis", AECL 18RF-03210-510-000 Rev.10, 2011.
- [19] X'Pert Texture, User's Guide, Philips Analytical First Edition (1999).
- [20] J.J.Kearns. "Thermal expansion and preferred orientation in zircaloy". Bettis Atomic Power Laboratory, Report WAPD-TM-472, 1965.

CAPÍTULO 3

3. Hidrógeno en aleaciones de Circonio

3.1 Ingreso de Hidrógeno en los Tubos de Presión

La aleación Zr-2,5Nb posee una concentración inicial de hidrógeno proveniente del proceso de fabricación de los tubos (Ver Tabla 1.1, Capítulo 1). Además, durante la operación del reactor se produce un fenómeno de corrosión como resultado de la interacción entre el Zr y el agua pesada como se muestra en la ecuación 3.1. También ocurre la radiólisis del agua a través de la reacción de la ecuación 3.2 [1]. En ambas reacciones se libera hidrógeno (deuterio)¹ que puede ingresar a la matriz de Zr; a esto se lo denomina “*pick up*” de hidrógeno



El mecanismo por el cual se absorbe hidrógeno [2] en la superficie del material se inicia con el transporte en fase gaseosa, donde la molécula de H_2 difunde hacia la superficie del metal. Luego le sigue una etapa denominada fisisorción, en la cual el H_2 se adhiere a la superficie del metal, el H_2 se adsorbe en los centros activos de la superficie, a continuación le sigue la etapa llamada quimisorción, en la cual la molécula de H_2 se disocia en dos átomos de hidrógeno y estos se unen químicamente a la superficie del metal. Una vez quimisorbidos estos iones se absorben en el metal por difusión donde se mueven por un efecto de la concentración y/o tensiones (en general por diferencia de potencial químico). Cuando la concentración de hidrógeno supera el límite de solubilidad sólida, precipitan los hidruros de circonio.

3.2 Características de los hidruros de Zr

Los hidruros encontrados que pueden formarse en Zr son tres (δ , ϵ y γ), y pueden observarse en el diagrama de fases de equilibrio del sistema Zr-H, Figura 3.1 [3]. Sin embargo existe evidencia en literatura reciente de un cuarto hidruro metaestable denominado ξ [4]. A su vez, está en discusión actualmente la estabilidad y las condiciones

¹ Como el deuterio es un isótopo del hidrógeno y se ha demostrado un comportamiento similar, se utilizará de manera indistinta en el resto de la tesis. Cuando sea necesario se considerará un valor equivalente de hidrógeno.

de precipitación del hidruro y que dependen fuertemente de la temperatura, la velocidad de enfriamiento, la cantidad de hidrógeno presente, la pureza de la matriz, la tensión de fluencia y de la presencia de defectos (inducidos o no por irradiación).

Se ha observado que en las condiciones de fabricación y operación de los tubos de presión CANDU de Zr-2,5Nb casi exclusivamente se encuentran hidruros del tipo δ [5], por tal motivo se hará énfasis en este tipo de hidruro y referirá a los otros cuando sea necesario en la presentación y/o discusión del trabajo. En la Tabla 3.1 se resumen las características cristalográficas de los hidruros.

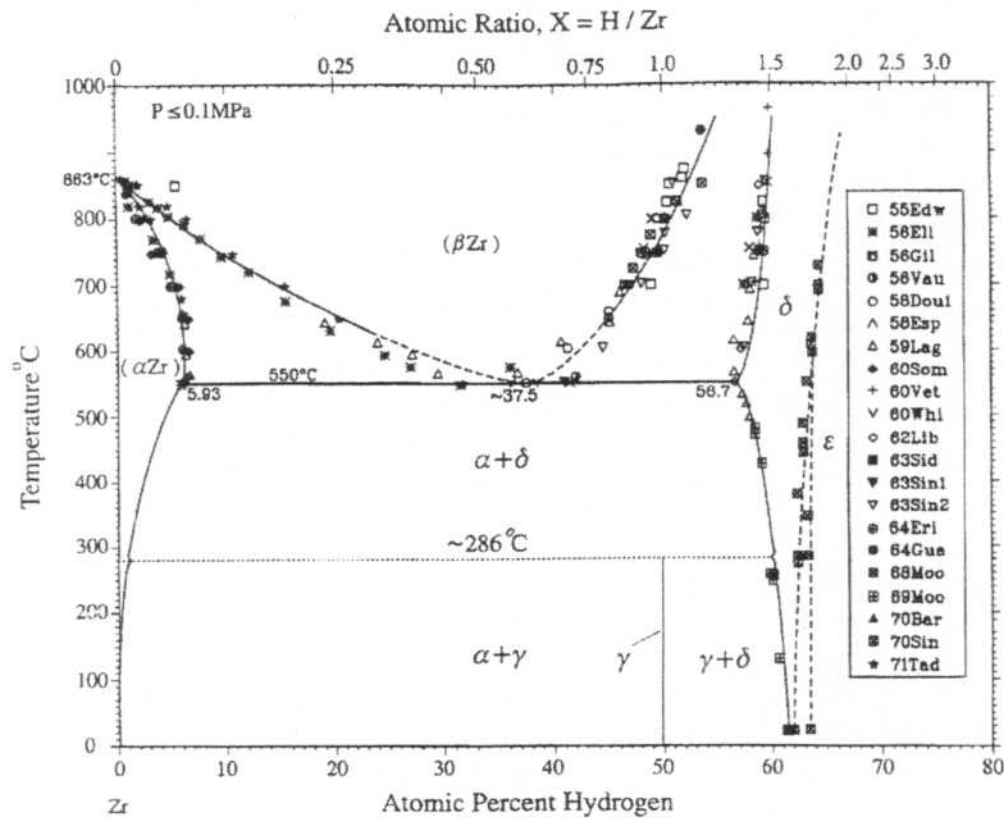


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio Zr-H [3]

El hidruro δ , posee una estructura fcc, cúbica centrada en las caras, con el hidrógeno ubicado aleatoriamente en alguno de los ocho intersticios tetraédricos con un rango de composición entre $ZrH_{1.53}$ hasta $ZrH_{1.66}$ dependiendo de la temperatura [6].

Tabla 3.1. Hidruros de Circonio, propiedades y características.

Fase	Estructura	Composición ZrH_x	Símbolo de Pearson	Grupo Espacial	Parámetro de red (nm)	
					a	c
δ	fcc	$1,53 \leq x \leq 1,66$	$cF12$	$Fm\bar{3}m$	0,4777	-
					0,4779	
ε	fct	$1,71 \leq x \leq 2$	$tI6$	$I4/mmm$	0,3495	0,4463
					0,3520	0,4449
γ	fct	$x=1$	$tP8$	$P42/n$	0,4592	0,4970

La relación de orientación entre la matriz α -Zr y la fase hidruro δ se ha observado que es próxima a $(111)\delta // (0001)\alpha : [1\bar{1}0]\delta // [11\bar{2}0]\alpha$ y que los hidruros precipitan en forma de placas, conformando por apilamiento los hidruros macroscópicos [5]. También se ha observado que el plano de hábito de los hidruros delta para el caso del Zr, especialmente para el caso de la aleación Zr-2,5Nb, es un plano paralelo al plano $\{10\bar{1}7\}_{Zr}$, formando un ángulo $14,7^\circ$ con el plano $(0002)_{Zr}$ [7]. En la Tabla 3.2 se resumen las observaciones sobre la relación de orientación, plano de hábito y morfología de los hidruros.

Tabla 3.2. Relación orientación, plano de hábito y morfología de los hidruros.

Fase	Estructura	Relación de orientación α -Zr	Plano de hábito	Morfología
δ	fcc	$(111)\delta // (0001)\alpha$	$\{10\bar{1}7\}$	Placas
		$[1\bar{1}0]\delta // [11\bar{2}0]\alpha$		
ε	fct			
γ	fct	$(111)\gamma // (0001)\alpha$	$\{10\bar{1}7\}^2$	Agujas
		$[1\bar{1}0]\gamma // [11\bar{2}0]\alpha$		

² Se han encontrado otros planos de hábito dependiendo del estado del material, pero el que figura en la Tabla es el plano más común para el material de los tubos de presión [7].

En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la precipitación de un hidruro macroscópico formado por placas precipitadas en sus planos de hábito y la relación con los planos basales del Zr [8].

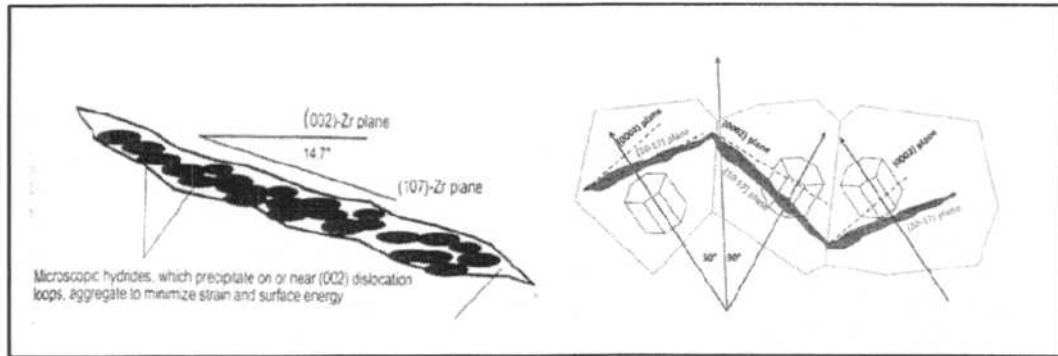


Figura 3.2. Esquema de la precipitación del hidruro delta en la matriz de Zr [8, 9]

El mecanismo de precipitación de las placas de hidruro propuesto en la literatura se basa en un proceso autocatalítico [10], en donde el campo de tensiones de una placa precipitada ayuda a la precipitación de la siguiente. Durante la precipitación, la estructura hcp del Zr se transforma en la fcc del hidruro por corte a lo largo de planos próximos al (0002)[10]. La formación de estos hidruros lleva asociado un importante aumento en el volumen que se ha calculado del orden de 17% para el caso de los hidruros delta en estado libre de tensiones [11]. Este cambio de volumen implica un reajuste elasto-plástico de la matriz de Zr que se manifiesta como dislocaciones alrededor del hidruro.

3.3 Hidruros en los tubos de presión Zr-2,5Nb

Dado que la textura cristalina de los tubos de presión presenta la mayoría de los polos basales orientados con el eje c en la dirección tangencial (Ver Capítulo 2), y dado que el plano de hábito de precipitación de los hidruros es un plano paralelo al basal del Zr, se esperaría que los hidruros se precipitaran con la normal en la dirección tangencial. Sin embargo, se observa que los hidruros precipitan con la normal paralela a la dirección radial de los tubos (sin tensión sobre el tubo). Una representación de estos dos estados se esquematiza en la Figura 3.3.

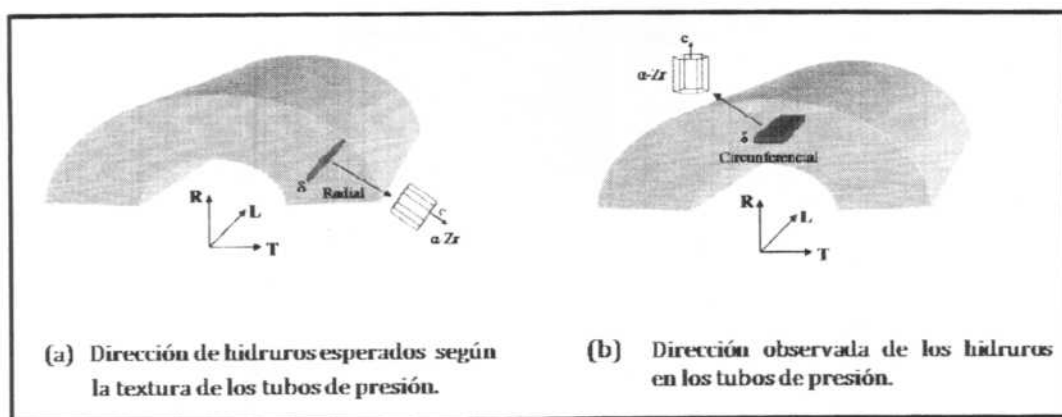


Figura 3.3. Precipitación de hidruros en función de la textura de los tubos de presión.

Esta diferencia de orientación en la precipitación de los hidruros entre lo esperado y lo observado ha sido explicado [13] por el estado de tensiones residuales presentes en el tubo de presión. Debido a la deformación introducida durante la extrusión y el trabajado en frío (altas tensiones de compresión en la dirección radial) hacen que los planos basales cuyo eje c es aproximadamente paralelo a la dirección circunferencial queden en compresión y que los planos con el eje c aproximadamente paralelo a la dirección radial quedan en tracción favoreciendo la precipitación en estos planos y no en los orientados circunferencialmente (mayoría según la textura).

El origen de las tensiones internas se especula [13] están relacionadas con la interacción de tensiones entre granos debido a la anisotropía del Zr o debido a la diferencia de plasticidad (dureza) entre las fases α y β , durante la etapa de deformación en frío.

Cuando se aplica una tensión circunferencial ("hoop") suficiente, como ocurre durante el servicio de los tubos por la presurización interna, los hidruros pueden precipitar en la dirección radial de los tubos, con la normal paralela a la dirección circunferencial y al eje c del Zr [13, 14].

Estos hidruros reorientados radialmente, pueden originar una fisura pasante en la pared de los tubos por el fenómeno de Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH).

3.4 Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH)

La Rotura Diferida Inducida por Hidruros es un mecanismo de fractura diferido en el tiempo que ocurre en una serie de etapas. Consiste en la precipitación de hidruros inducidos por un gradiente de tensiones y/o temperatura (en general del potencial químico), la posterior rotura de dichos hidruros y la repetición de este proceso en pasos, generando el avance de una fisura en el material. Para que el fenómeno de RDIH opere,

deben satisfacerse ciertas condiciones de temperatura, carga, contenido de hidrógeno y microestructura [15]. En detalle, el mecanismo de RDIH progresa según las siguientes etapas como se esquematiza en la Figura 3.4.

- (A) El hidrógeno difunde hacia un concentrador de tensiones (fisura, rayadura, defecto),
- (B) El hidrógeno precipita en forma de hidruro al alcanzar el límite de solubilidad,
- (C) La fisura crece por repetición de los pasos (A) y (B).

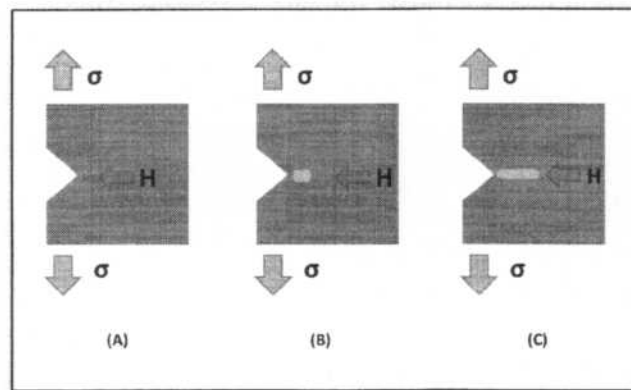


Figura 3.4. Esquema del proceso de RDIH

Para caracterizar la severidad del proceso de RDIH se utiliza la velocidad de propagación de la fisura V_p , ya que este valor es necesario para determinar el tiempo antes de la rotura del tubo utilizando el criterio LBB (Leak Before Break) [16]. La determinación de dichos parámetros se hacen en el plano longitudinal-radial (Normal Transversal) por ser el más susceptible a la ocurrencia de la RDIH. Esto se debe a que los hidruros reorientados, favorecidos por la textura tangencial mayoritaria de los tubos de presión (ver Figura 3.3), deja a las placas de hidruro perpendiculares a la tensión "hoop" favoreciendo el avance de una fisura. La Figura 3.5.a muestra un esquema de los hidruros reorientados y la tensión actuante para la textura de un tubo convencional.

En cambio, si la textura de los tubos se modificara de tal manera que la componente radial fuera mayoritaria, los hidruros tenderían a precipitar en su plano de hábito aproximadamente paralelo al plano basal, es decir en un plano Transversal-Longitudinal (Normal Radial), aceptando que las tensiones de los granos favorecen esta precipitación [13] como se discutió anteriormente. Dada esta situación, la tensión "hoop" sería paralela a

las placas de hidruros y no ocurriría la fractura de los mismos y por consiguiente limitaría el proceso de RDIH [17]. En la Figura 3.5.b, se muestra un esquema de un tubo con textura mayoritariamente radial y la relación entre la placa de hidruro reorientada y la tensión "hoop".

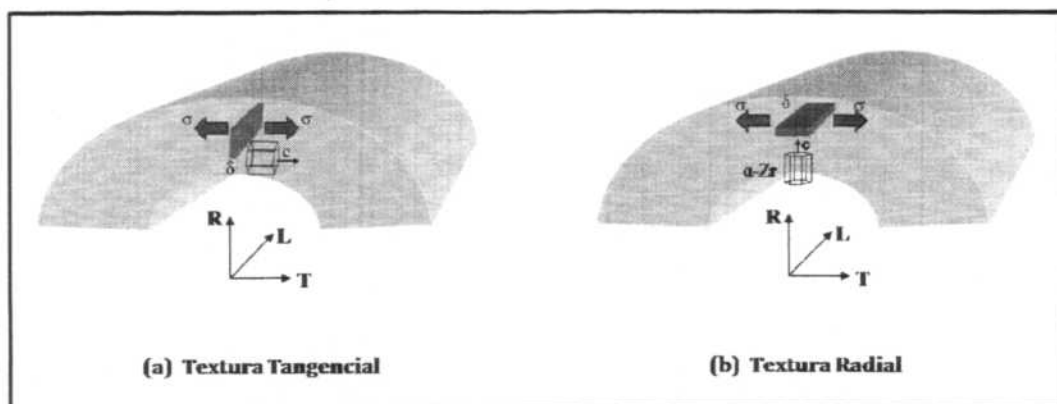


Figura 3.5. Plano de precipitación de los hidruros reorientados en un tubo de presión de fabricación estándar.

De manera análoga si la textura de los tubos se modifica de manera de aumentar los polos basales orientados en la dirección longitudinal, el efecto sobre la RDIH sería similar al caso de la textura mayoritariamente radial, es decir que las placas de hidruro serían paralelas a la aplicación de la tensión "hoop". Vale aclarar que existe también una componente de tensión en la dirección axial que interactuaría con los hidruros precipitados en el plano Transversal-Radial (Normal Longitudinal), pero como esta tensión no es importante [18] no considera en este trabajo.

El análisis hecho para la precipitación de hidruros supone hidruros de tipo δ por ser los mayoritarios en el material de un tubo de presión estándar, pero el mismo análisis puede ser hecho para los hidruros de tipo γ ya que el plano de hábito es del mismo tipo.

Si bien una textura mayoritariamente radial, con la microestructura de los tubos estándar, sería ideal para limitar el efecto de la RDIH, como se vió en el Capítulo 2 pueden ocurrir otros efectos indeseables como el crecimiento por irradiación o creep térmico.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 3

FIGURAS DEL CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Diagrama de equilibrio Zr-H

Figura 3.2. Esquema de la precipitación del hidruro delta en la matriz de Zr

Figura 3.3. Precipitación de hidruros en función de la textura de los tubos de presión.

Figura 3.4. Esquema del proceso de RDIH

Figura 3.5. Plano de precipitación de los hidruros reorientados en un tubo de presión de fabricación estándar.

TABLAS DEL CAPÍTULO 3

Tabla 3.1 Hidruros de Circonio, propiedades y características.

Tabla 3.2 Relación orientación, plano de hábito y morfología de los hidruros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 3

[1] Clayton, J.C., "Cladding corrosion and hydriding in irradiated defected Zircaloy-4 fuel rods". Corrosion, 1989, 45(12), p. 996-1002.

[2] Graciela Bertolino. "Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrógeno" Tesis Doctoral. Instituto Balseiro. CNEA Universidad Nacional de Cuyo (2001).

[3] E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San Martín, F. D. Manchester, H-Zr (Hydrogen -Zirconium), Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, (2000) pp 309-322.

[4] Zhao, Z et al. "Identification and characterization of a new zirconium hydride" - Journal of Microscopy, Vol. 232, Pt 3 2008, pp. 410-421

[5] D.O. Northwood and R.W. Gilbert, "Hydrides in zirconium-2.5 wt. % niobium alloy pressure tube", Journal of Nuclear Materials, vol. 78, no. 1, pp. 112-116, 1978.

[6] M.P. Puls, "The effects of misfit and external stresses on terminal solid solubility in hydride-forming metals", Acta Metallurgica, vol. 29, pp. 1961-1968, 1981.

- [7] M. P. Puls, "The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components" - Delayed Hydride Cracking - Springer-Verlag London 2012 - ISSN 1612-1317 - 474 pp.
- [8] Chung, H.M., Daum R.S., Hiller J.M., Billone M.C., "Characteristics of hydride precipitation in spent fuel cladding", Zirconium in the Nuclear Industry : 13th International Symposium, ASTM STP 1423 : 561-582 (2002).
- [9] Colas, K. - "Fundamental Experiments On Hydride Reorientation In Zircaloy" - _PhD_Thesis - Pennsylvania State University - USA - 2012.
- [10] Perovic, V., Weatherly, G.C., Simpson, C.J. "The role of elastic strains in the formation of stacks of hydride precipitates in zirconium alloys". Scripta Metall. 16, 409-412 (1982).
- [11] G. J. C. Carpenter, "The Precipitation of -Zirconium Hydride in Zirconium" Acta Materialia, vol. 26, pp. 1225-1235, 1978.
- [12] G. Weatherly, "The precipitation of hydride plates in zirconium", Acta Metallurgica, vol. 29, pp. 501-512, Mar. 1981.
- [13] V. Perovic, G. Weatherly, and C. Simpson, "Hydride precipitation in α/β zirconium alloys", Acta Metallurgica, vol. 31, pp. 1381-1391, Sept. 1983.
- [14] D.Hardie And M.W.Shanahan - "Stress Reorientation Of Hydrides In Zirconium-2.5% Niobium" - Journal of Nuclear Materials 55 (1975) 1-13.
- [15] IAEA TECDOC 1410. "Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors", Final report of a coordinated research project, 1998-2002, October 2004.
- [16] M. P. Puls, "Assessment of aging of Zr-2.5Nb pressure tubes in CANDU reactors", Nuclear Engineering and Design 171 (1997) pp. 137-148.
- [17] Resta Levi, M., Sagat, S. - "The Effect of Texture on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb Alloy" - AECL 12045 - (2009).
- [18] Coleman, C. E. - "Effect of texture on hydride reorientation and Delayed Hydride Cracking in Cold-Worked Zr-2.5Nb" - Zirconium in the Nuclear Industry: Fifth Conference - ASTM STP 754 - 1982 - pp. 393-411.

CAPÍTULO 4

4. Procedimiento experimental

4.1 Ensayo de laminación

Debido a que no se cuenta con el equipamiento adecuado para realizar la laminación sobre tubos, se procedió al aplanado previo de secciones de tubo, verificando que se obtenían las mismas propiedades estructurales en una placa (tubo aplanado) respecto al tubo original.

Para realizar el proceso de aplanado previo de las secciones de tubo y posterior ensayo de laminación en frío, se utilizó una laminadora marca STANAT TA-315, que se encuentra ubicada en el Laboratorio de Ensayos Mecánicos (LEM) del CAC. La laminadora posee un sistema de rodillos simples, por entre los cuales se introduce la muestra de una sección de tubo y se deforma hasta lograr el espesor final deseado (Figuras 2.4 y 4.1).

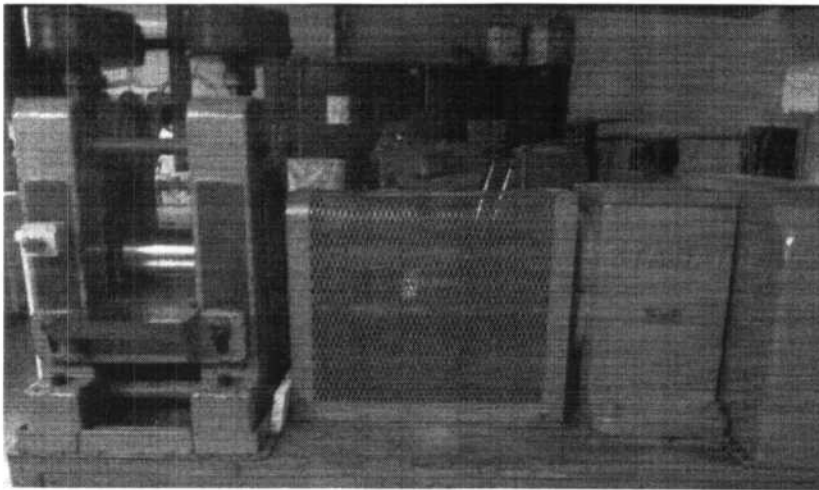


Figura 4.1. Laminadora del LEM utilizada para los ensayos de deformación plástica

Para realizar las sucesivas etapas de deformación plástica en los ensayos de laminación, se utilizó el registro de una tabla de referencia del equipo en el LEM, en la cual se relaciona la deformación en milímetros introducida en el material por vueltas del volante. Esta es una estimación que variará de acuerdo a las propiedades del material a ser laminado.

Previamente a la implementación de las rutas de deformación en las muestras de Zr-2,5Nb, se realizaron distintas pruebas de calibración de la laminadora, a fines de efectuar el control en la selección del número y porcentaje de deformación de laminaciones en sucesivas etapas. Para ello, se definieron cinco muestras patrones de la

aleación Zircaloy-4 para las pruebas de laminación, las cuales fueron deformadas en distintas etapas. Se comparó la deformación teórica calculada con la obtenida experimentalmente y en base a ello se calculó que se requiere efectuar una corrección de aproximadamente 5% con respecto a la tabla de referencia del equipo del LEM. Esta información se utilizó para diseñar posteriormente las rutas de deformación plástica a ser introducida en las muestras del tubo. En la Figura 4.2 se muestra un esquema y el cálculo del error relativo.

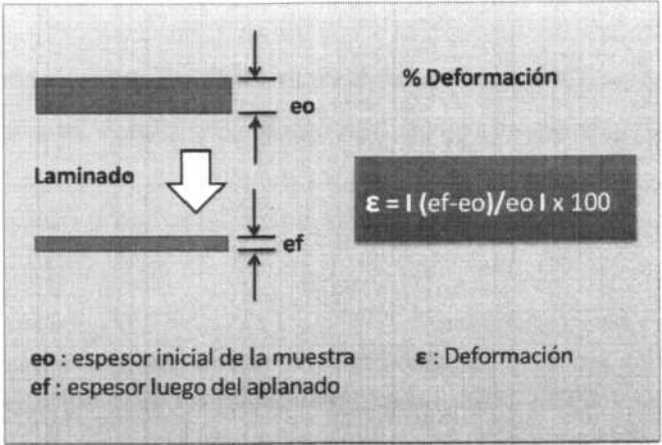


Figura 4.2. Determinación de la deformación en un ensayo de laminado.

Para la obtención de muestras planas utilizadas para los ensayos de deformación se requiere el aplanado de secciones de tubo por laminación. Para ello, se considera como material inicial de partida un tubo de presión de la aleación Zr-2,5Nb, a partir del cual se realizan cortes en un anillo del tubo en la dirección longitudinal (Figura 4.3) para lograr secciones de aproximadamente 30x30x6 mm (con la curvatura original) que son las probetas para ser aplanadas (Figura 4.4).



Figura 4.3

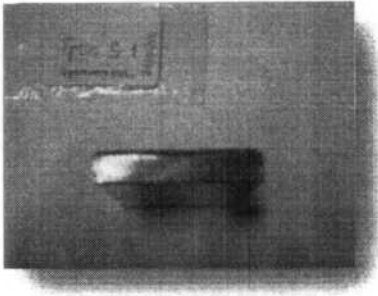


Figura 4.4

Figura 4.3 y Figura 4.4. Tubo original y corte de un tubo luego del aplanado.

A fines de eliminar los defectos introducidos por la deformación plástica a la cual fue sometida la probeta en el proceso de aplanado y que resulta en la generación de tensiones residuales, se realizó un Tratamiento Térmico (TT) de relevado de tensiones sometiendo la probeta a a 480°C durante 2 horas un horno eléctrico de inducción con controlador de temperatura, el cual se encuentra ubicado en el laboratorio Hidrógeno en Materiales (CAC). Posteriormente, se verificó que el nivel de tensiones residuales, la morfología de los granos, la densidad de dislocaciones y los valores de los factores de textura en la muestra aplanada con relevado de tensiones (Ver capítulo 5) presentaron un comportamiento comparable a la muestra original del tubo. En consecuencia se refiere la muestra aplanada en forma de placa con relevado de tensiones como equivalente al tubo original de partida.

4.2 Tratamientos térmicos

Mediante los tratamientos térmicos se puede modificar la microestructura, la textura y eliminar tensiones residuales. Los tratamientos térmicos utilizados en el presente trabajo fueron utilizados para relevado de tensiones de muestras aplanadas, cambio de textura mediante la transformación $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ (Capítulo 2) y homogeneización de hidruros.

Para la realización del relevado de tensiones de las muestras aplanadas, se utilizó un horno eléctrico de inducción de construcción propia con controlador de temperatura, emplazado en el Laboratorio Hidrógeno en Materiales, Unidad Actividad Materiales. El relevado de Tensiones, consiste en someter las muestras a tratar a una temperatura de 480°C por dos horas, en una atmósfera con vacío estático $\sim 10^{-3}$ Torr, y luego enfriadas al aire.

Los tratamientos térmicos de alta temperatura, para lograr la transformación $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, se hicieron en otro horno eléctrico tubular, marca Termoquar con controlador de temperatura Honeywell, emplazado en el laboratorio de Difusión, Unidad Actividad Materiales. Se realizaron dos tratamientos térmicos hasta aproximadamente 975°C y luego se enfrió de dos maneras distintas; uno al aire y otro por templado en agua. Las muestras fueron encapsuladas en una atmósfera de argón en un tubo de cuarzo.

La homogeneización de los hidruros se hizo en el mismo horno eléctrico donde se realizó el relevado de tensiones residuales. Se dan más detalles en el inciso de carga gaseosa de este capítulo.

4.3 Descripción de rutas de deformación y tratamientos térmicos

Las rutas de deformación y tratamientos térmicos se diseñaron para modificar la textura cristalina inicial. En este sentido y en base a la experiencia previa, es sabido que los procesos de deformación en frío, como la laminación, modifican la orientación de los polos basales orientándolos con su normal paralela a la dirección de aplicación de la compresión [1, 2]. Otra forma de modificar la textura es a través de la aplicación de tratamientos térmicos, especialmente aquellos que logren una transformación de fase [3, 4]. Se plantearon combinaciones de deformaciones con tratamientos térmicos para analizar el efecto sobre la textura final.

Se diseñaron 6 rutas de procesos a partir del tubo original. A continuación se describe cada una de ellas y en la Tabla 4.1 se resumen las principales características.

RUTA 0: La ruta 0, consiste en el material original del tubo de presión, que se obtiene de una etapa previa a la terminación del mismo, es decir, que se trata de un TP al que le falta la última etapa de trabajado en frío (*cold work*).

RUTA 1: Consiste en un tubo original al cual se le realiza un aplanado y un relevado de tensiones. Esta condición se adoptará como material de partida para los ensayos posteriores. Como se mencionó anteriormente, el tubo fue aplanado debido a que no se posee en el CAC la tecnología para realizar laminados en forma tubular. El relevado de tensiones se llevó a cabo para eliminar las tensiones adicionales introducidas por la deformación plástica del aplanado, y así recuperar los valores de tensiones iniciales esperados para estos tubos y para esta etapa.

RUTA 2: Para esta ruta, se realizó el aplanado y relevado de tensiones, y se le introdujo una deformación total del orden del 30% en dos etapas de laminación en frío consecutivas (aproximadamente de 15% cada una).

RUTA 3: Para esta ruta, se realizó el aplanado y relevado de tensiones, se le introdujo una deformación del 40% en tres etapas de laminación en frío consecutivas (aproximadamente con el mismo porcentaje de deformación).

RUTA 4: Para esta ruta, partiendo de un material idéntico al de la Ruta 2 se le realizó un tratamiento térmico posterior a 975°C por un periodo de 20 minutos, con enfriamiento al aire.

RUTA 5: En esta ruta, el tubo original fue aplanado y sometido a un tratamiento térmico a 975°C por 20 minutos. Luego fue enfriado al aire.

RUTA 6: En esta ruta, el tubo original fue aplanado y sometido a un tratamiento térmico a 975°C, una vez alcanzada esta temperatura el tubo fue templado en agua.

Tabla 4.1. Descripción de las rutas de procesos

Ruta	Procesos
R0	Tubo Original Extrudido
R1	Tubo Original + Aplanado + Relevado de Tensiones
R2	Tubo Original + Aplanado + Relevado de Tensiones + laminado 30%
R3	Tubo Original + Aplanado + Relevado de Tensiones + laminado 40%
R4	Tubo Original + Aplanado + Relevado de Tensiones + laminado 30% + T.T. 975°C (20 minutos y enfriado al aire)
R5	Tubo Original + Aplanado + Relevado de Tensiones + T.T. 975°C (20 minutos y enfriado al aire)
R6	Tubo Original + Aplanado + Relevado de Tensiones + T.T. 975°C + Templado en agua.

4.4 Preparación de muestras

Se describe el procedimiento utilizado para la preparación de muestras planas según las 3 direcciones principales del tubo (R: radial, T: transversal, L: longitudinal) y la placa (N: normal o equivalente a R del tubo, T: transversal, L: longitudinal), las cuales fueron utilizadas para las mediciones por Difracción de Rayos X y las observaciones por Microscopia Electrónica.

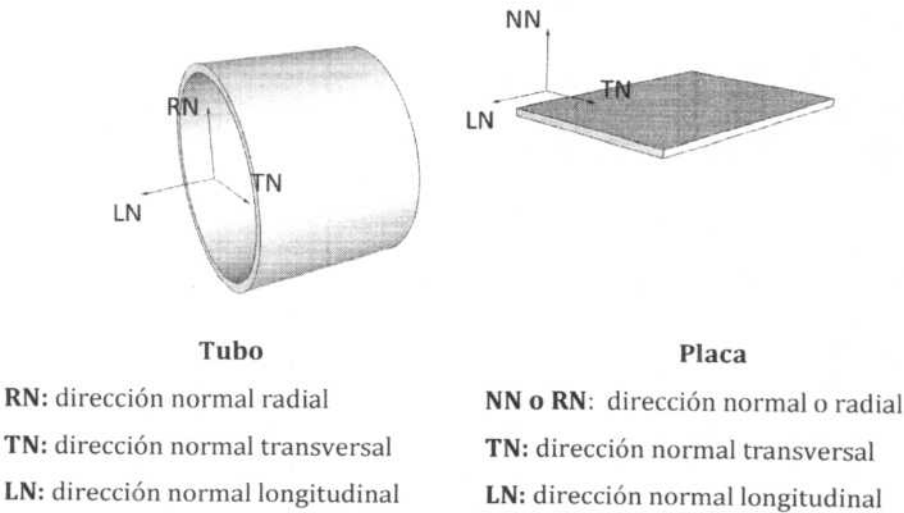


Figura 4.5. Definición de las direcciones principales en un tubo y una placa

A partir del tubo original y la probeta aplanada (con relevado de tensiones) (Figura 4.4), se procede a la obtención de 3 muestras asociadas con las 3 direcciones principales del tubo o la placa, de forma tal que la normal al plano de medida en cada muestra se corresponda con alguna de las 3 direcciones: R(N), T o L. Para ello se procede a cortar secciones del tubo o placa mediante una cortadora metalográfica con el disco de corte adecuado para el material a cortar, resultando secciones planas del tipo RN (NN), TN y LN (Figuras 4.6.a y 4.6.b) [5-6]. Se deben realizar cortes de espesor delgado (aproximadamente 2mm) de manera de obtener una superficie de muestra, de 20x20 mm de lado como una dimensión de área adecuada para las medidas por rayos X.

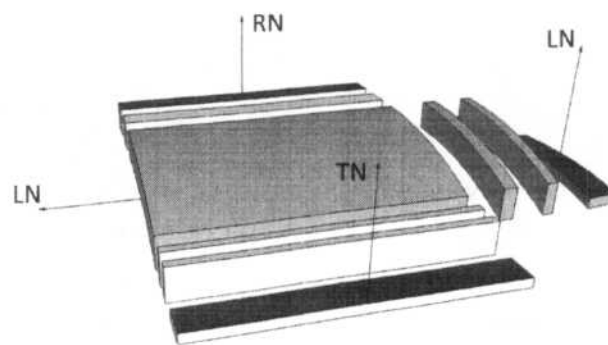


Figura 4.6.a. Cortes en una geometría de tubo para secciones en los planos normal radial (RN), normal transversal (TN) y normal longitudinal (LN)

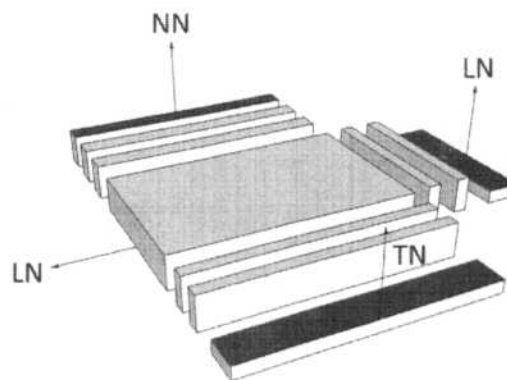


Figura 4.6.b. Cortes en una geometría de placa para secciones en los planos normal normal (NN), normal transversal (TN) y normal longitudinal (LN)

Luego de realizar los cortes en tiras del material, se eliminan las imperfecciones de los bordes y se incluyen en un molde con resina epoxi. Posteriormente las muestras son pulidas mecánicamente con papeles de carburo de silicio de granulometría 220, 320, 400, 600 y 1200 consecutivamente. El pulido de cada paso debe remover las líneas de desbaste

ocasionadas por el papel utilizado en el paso previo. Se finaliza el proceso con un ataque químico (Agua 47%, Ácido Nítrico 47%, Ácido Fluorhídrico 6%), para eliminar la última capa deformada mecánicamente.

En el Anexo Capítulo 4, preparación de muestras, se describen con mayor detalle las etapas del proceso de preparación, obteniéndose como resultado final, y a modo de ejemplo, las muestras de la Figura 4.7 provenientes del tubo en las 3 direcciones: RN, TN y LN.

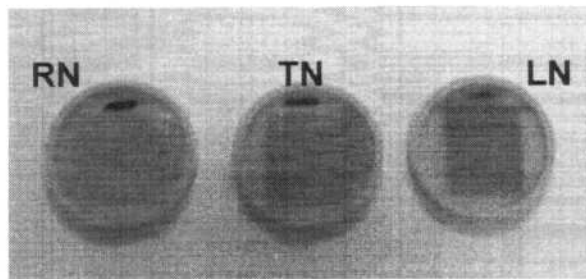


Figura 4.7. Muestras obtenidas de un tubo de presión para las direcciones RN, TN, LN

4.5 Difracción de rayos X

Para la medición de los difractogramas, densidad de dislocaciones y Textura cristalográfica, se utilizó un equipo de difracción de rayos X marca Panalytical y modelo X'Pert PRO MRD multipropósito, perteneciente a la división Difracción de Rayos X de la Gerencia de Materiales (CAC). En la Figura 4.8 se muestra el equipo de difracción para la realización de las medidas, indicando los ejes de rotación para el movimiento de la muestra, la cual es colocada sobre un portamuestras. Mediante el barrido con movimiento de rotación alrededor del eje θ - 2θ se realizan las mediciones y diagramas o difractogramas, mientras que los movimientos de rotación de la muestra en los ángulos Ψ y Φ son utilizados para las medidas de textura.

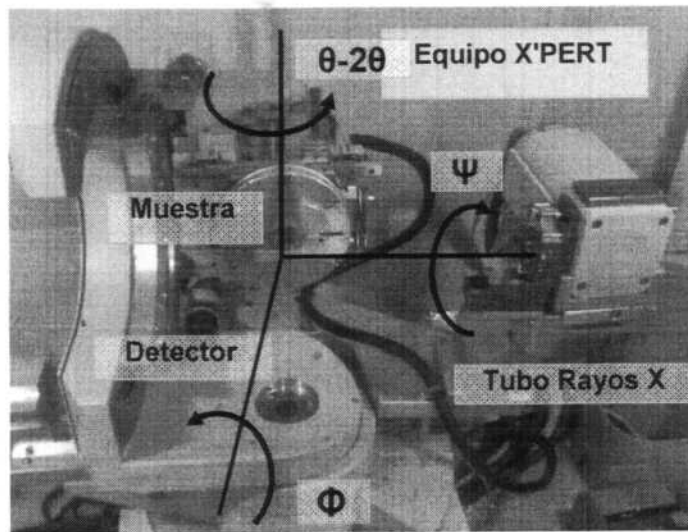


Figura 4.8. Equipo Panalytical X'PERT utilizado en las mediciones por DRX

4.5.1 Diagramas de difracción de rayos X

En los diagramas de difracción, se efectúa el registro de las intensidades difractadas por rayos X de una muestra policristalina correspondientes a las familias de planos cristalinos $\{hkl\}$, caracterizados por el espaciado o distancia interplanar d_{hkl} , que verifican la ley de Bragg de difracción (Ec. 2.1), (Figura 4.9). En la experiencia se realiza el registro de intensidades difractadas utilizando la geometría simétrica de Bragg-Brentano en la configuración θ - 2θ , que en el caso del equipo X'PERT (Figura 4.8) corresponde a una rotación de la muestra en un ángulo θ , el cual está acoplado al movimiento 2θ del detector que registra los haces difractados. Los datos experimentales obtenidos son representados en un gráfico de intensidades difractadas en unidades de cuentas/seg. o cuentas en función del ángulo de difracción 2θ expresado en grados. El gráfico de intensidades representa el diagrama de difracción y para cada muestra en particular se registran distintos picos de difracción, cada uno de los cuales está asociado a un plano difractante (hkl) correspondiente a una fase determinada [7].

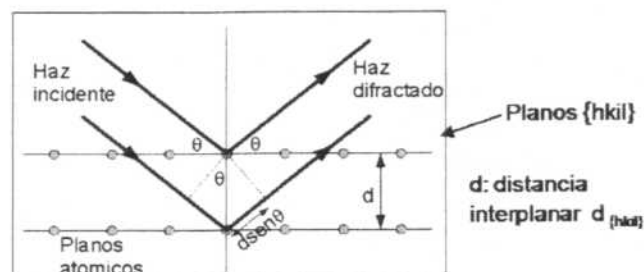


Figura 4.9. Esquema de la difracción de rayos X en una muestra

4.5.1.a Determinación de fases

Se midieron los diagramas de las muestras según las direcciones principales del tubo y la placa, considerando las especificaciones indicadas en la sección 4.2 para la preparación de las muestras para los ensayos de rayos X. Se utilizó radiación de $\text{Cu}\lambda K_{\alpha}$ con una tensión de 40kV y corriente de 40mA aplicada al tubo metalo-cerámico de rayos X de Cu. La configuración del equipo utilizada en particular para el modo Fases y Ancho de línea para el haz incidente y difractado se indica en la Tabla 4.2. Para la identificación de las fases presentes en el material se efectuaron los registros de las intensidades difractadas en el rango de 2θ desde 30° a 85° , con un paso de 0.02° en el ángulo 2θ y un tiempo de 1 segundo por paso en 2θ .

Tabla 4.2. Configuración del equipo X'PERT para los modos Fases-Ancho de línea y Textura

Configuración Equipo X'PERT		Fases-Ancho de línea	Textura
Geometría de focalización	Instrumental/ Foco	Lineal	Puntual
Haz Incidente	Colimador Soller (0.04rad)	SI	NO
	Ranura Divergencia	$1/2^{\circ}$	Cross Slit 1mm x 1mm
	Máscara	10mm	NO
Haz Difractado	Colimador Soller (0.04rad)	SI	SI
	Ranura Antidispersión	$1/2^{\circ}$	NO
	Ranura de Recepción Programable	0.2 mm	2.0 mm
	Monocromador de grafito	SI	SI
	Detector de Xenon	SI	SI

A partir de los diagramas experimentales obtenidos para las muestras en las distintas rutas, fueron analizados los picos de difracción resultantes en la muestra a fines de realizar la identificación de las fases y obtener los parámetros de red de las estructuras cristalinas presentes en la muestra. Para ello se utilizó un programa de refinamiento Powder Cell [8] para realizar el ajuste de los picos experimentales mediante funciones del tipo Pseudo-Voigt.

4.5.1.b Determinación de la densidad de dislocaciones

Para la evaluación de la densidad de dislocaciones, se consideran las medidas del ancho de línea o ancho del pico de difracción obtenidos de los diagramas de difracción de rayos X para cada plano $\{hkl\}$ particular. Para ello se utilizó como en el caso de la determinación de fases radiación de $\text{CuK}\alpha$ y la configuración indicada en la Tabla 4.2. A partir del análisis del ancho de línea por algún método matemático de deconvolución de los picos se obtienen los parámetros de microdeformación ($\langle \epsilon_a \rangle^2$) y tamaño de cristalita (D), a partir de los cuales se puede calcular la densidad de dislocaciones de acuerdo a la ecuación 1.1.

La densidad de dislocaciones tipo $\langle c \rangle$ se evalúa experimentalmente mediante el análisis del ancho de línea de los planos basales $\{0001\}$ según las direcciones normales del tubo de presión TN y RN. La densidad de dislocaciones tipo $\langle a \rangle$ se evalúa del análisis del ancho de línea en los planos prismáticos tipo I $\{10\bar{1}0\}$ en la dirección LN y en los planos prismáticos tipo II para la dirección RN (Tabla 4.3).

El efecto de ensanchamiento de los perfiles del pico de difracción en materiales hexagonales, como el caso del Zr y aleaciones, depende de distintos factores: (i) instrumental, (ii) distribución de tensiones intergranulares, (iii) tamaño de dominio (D) y (iv) distribución de microdeformaciones ($\langle \epsilon_a \rangle^2$) por presencia de dislocaciones.

Para obtener el ancho de línea verdadero correspondiente al material de Zr-2,5Nb, se debe eliminar el efecto de ensanchamiento instrumental introducido por la geometría de focalización del equipo de medida (sistema de ranuras). Para ello, se debe adicionar la medida del ancho instrumental a la medida del ancho del material y por diferencia en ambas medidas se obtiene el ancho real con la corrección instrumental.

Tabla 4.3. Medidas de ancho de línea por DRX en planos basales y prismáticos

Clasificación dislocaciones Tipo	Plano de medida {hkil} por DRX	Vector de Burgers $\bar{b}$	Sistema de deslizamiento	Plano deslizamiento
$\bar{c}$	Basal {0002}	$\bar{b}_c = \langle 0001 \rangle$	$\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ $\{11\bar{2}0\} \langle 0001 \rangle$	Prism-1 $\{10\bar{1}0\}$ Prism-2 $\{11\bar{2}0\}$
$\bar{a}$	Prism-1 $\{10\bar{1}0\}$	$\bar{b}_a = \frac{1}{3} \langle 10\bar{1}0 \rangle$	$\{0001\} \langle 10\bar{1}0 \rangle$	Basal {0001}
	Prism-2 $\{11\bar{2}0\}$	$\bar{b}_a = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	Prism-1 $\{10\bar{1}0\}$
			$\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	Basal {0001} Piramidal $\{10\bar{1}1\}$

Prism-1: plano prismático tipo I

Prism-2: plano prismático tipo II

Los parámetros del ancho instrumental se obtienen del diagrama de difracción de una muestra de referencia con bajo contenido de defectos y es considerada como un estándar para representar el estado original de la muestra. En el caso de Zr y aleaciones, se utilizan como estándar de corrección instrumental 3 muestras en la forma de cristal o pseudo-cristal (de grano muy grande) de Zr-Std para las tres direcciones del cristal $[0001]$ $[10\bar{1}0]$ y $[11\bar{2}0]$. Al utilizar como estándar un cristal o pseudo cristal de Zr también se elimina el efecto de la presencia de tensiones intergranulares, en consecuencia el ancho del perfil de difracción real del material depende solamente del efecto de (iii) tamaño de dominio y (iv) microdeformaciones.

Para el análisis de ancho de línea en el Zr-Std y las muestras de Zr-2,5Nb, se realizan las medidas en dos reflexiones de los diagramas de difracción por rayos X correspondientes a las familias de planos basales y prismáticos de tipo 1 y 2 en las 3 direcciones de la muestra RN, TN y LN. Las condiciones de medidas en todos los casos están indicadas en la Tabla 4.4 de acuerdo a la metodología utilizada en AECL [5].

A partir de las medidas de los perfiles de difracción se utiliza el método de análisis de Fourier de Warren-Averbach [24] y Warren [25] para separar los efectos de tamaño de dominio (D) y microdeformación ($\langle \epsilon \rangle^2$). Los valores de D y $\langle \epsilon \rangle^2$ son obtenidos del programa XRDLB 1.0.0 [26] y luego son utilizados para el cálculo de la densidad de dislocaciones de acuerdo a la ecuación 1.1.

Tabla 4.4. Condiciones de medidas del ancho de línea para el Zr-Std y los tubos de presión de Zr-2,5 Nb para radiación de Cu-K α

Aleación	Dirección muestra	Plano	Reflexión	Angulo 2 θ inicial (°)	Angulo 2 θ final (°)	Paso 2 θ (°)	Tiempo (seg.)
Zr-Std	LN	Prism-1	1: {20 $\bar{2}$ 0}	65.8	68.2	0.01	1
Zr-Std	LN	Prism-1	2: {30 $\bar{3}$ 0}	109	114	0.02	2
Zr-Std	RN	Prism-2	1: {11 $\bar{2}$ 0}	55.5	58.5	0.01	1
Zr-Std	RN	Prism-2	2: {22 $\bar{4}$ 0}	143	148.5	0.02	2
Zr-Std	TN	Basal	1: {0004}	72.5	74.8	0.01	1
Zr-Std	TN	Basal	2: {0006}	125.5	130.5	0.02	2
Zr-2.5%Nb	LN	Prism-1	1: {20 $\bar{2}$ 0}	65	68.3	0.02	4
Zr-2.5%Nb	LN	Prism-1	2: {30 $\bar{3}$ 0}	107	116	0.05	10
Zr-2.5%Nb	RN	Basal	1: {0004}	72	75.3	0.02	4
Zr-2.5%Nb	RN	Basal	2: {0006}	124	132	0.05	10
Zr-2.5%Nb	RN	Prism-2	1: {11 $\bar{2}$ 0}	55	59	0.02	2
Zr-2.5%Nb	RN	Prism-2	2: {22 $\bar{4}$ 0}	142	149	0.05	4
Zr-2.5%Nb	TN	Basal	1: {0004}	72	75.3	0.02	2
Zr-2.5%Nb	TN	Basal	2: {0006}	124	132	0.05	4

4.5.2 Determinación de textura cristalográfica- factores de textura

4.5.2.a Determinación de la textura cristalográfica

La representación y descripción de la textura cristalográfica mediante las medidas de figuras de polos directas por difracción de rayos X fueron descritas en detalle en el Capítulo 2. Se midieron las figuras de polos basales {0002} para cada ruta en 3 muestras correspondientes a las secciones con normal en la dirección Radial (RN), Transversal (TN) y Longitudinal (LN) (Figura 4.7), considerando la ubicación de la muestra (tubo o placa) en el portamuestras del equipo con los ejes de referencia del tubo o la placa de acuerdo a las Figuras A4.2, A4.3, A4.3 (Anexo Capítulo 2). La configuración del equipo para el modo de textura está indicada en la Tabla 4.2 para el haz incidente y difractado, utilizando radiación de $\text{Cu}\lambda\text{K}_\alpha$.

Se determinaron previamente las posiciones 2θ del pico de difracción (0002) en las muestras a partir de las medidas de diagramas en 4.3.1.a. Fijado el ángulo de difracción 2θ del plano difractante (0002) se realizaron las medidas de intensidades difractadas en distintas posiciones de la muestra (Ver Anexo Capítulo 2, Figura A2.2) para un ángulo de inclinación Ψ comprendido entre 2.5° y 52.5° , mientras que para la rotación alrededor de la normal a la muestra en el ángulo Φ el rango de medida fue entre 2.5° y 357.5° , tal como se indica en el procedimiento de AECL [5] para la determinación de las figuras de polos {0002} utilizadas para el cálculo de factores de textura. Las medidas en Ψ y Φ fueron realizadas con un paso angular de 5° y un tiempo de 1 segundo en cada paso.

Las figuras de polos medidas fueron corregidas experimentalmente por ruido de fondo y por efecto de la defocalización resultante del ensanchamiento del pico de difracción a medida que aumenta el ángulo de inclinación ψ , ésta última corrección se calcula con el valor experimental del ancho de cada pico de difracción (medido en los diagramas obtenidos en 4.3.1.a) mediante el programa X'Pert Texture [9].

Para la representación completa de la figura de polos se realizaron medidas adicionales en el rango de $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$ y $0^\circ \leq \Phi \leq 360^\circ$ en las mismas condiciones descritas anteriormente, efectuando luego las correspondientes correcciones de fondo y defocalización.

4.5.2.b Factores de textura de Kearns

A partir de las figuras de polos medidas y corregidas por difracción de rayos X en el rango de $2.5^{\circ} \leq \Psi \leq 52.5^{\circ}$ y $2.5^{\circ} \leq \Phi \leq 357.5^{\circ}$ para las muestras RN, TN y LN, se realizó el cálculo de los factores de textura de Kearns definido en la ecuación 2.2 a fines de obtener un análisis cuantitativo de la distribución de la fracción de polos basales (0002) en las 3 direcciones de la muestra R, T, L.

De acuerdo al método de AECL [5], los datos obtenidos de las figuras de polos corregidas para las proyecciones RN, TN y LN según las diferentes secciones de la muestra (Ver Anexo Capítulo 2, Figura A2.3) son combinadas en una única proyección RN. Para ello, las coordenadas angulares Ψ y Φ en cada figura de polos se transforman desde un sistema (TN, LN) a otro sistema de interés (RN) en la proyección radial, de acuerdo a las relaciones indicadas en el Capítulo 2. Se utilizó el programa XRDTX [10].

4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para la observación microestructural de las muestras se utilizó un microscopio de barrido electrónico FEI Quanta200 (Unidad de Actividad Materiales – Centro Atómico Constituyentes – CNEA). Se observaron las superficies de las distintas muestras preparadas según el procedimiento detallado en la Sección 4.4 y el Anexo Capítulo 4, preparación de muestras, para las direcciones RN, LN y TN, respectivamente.

La Técnica de MEB, permite la visualización de una imagen que se construye a partir de las señales emitidas por la muestra, como resultado de la interacción entre el haz de electrones de alta energía y el material analizado. Estas interacciones proporcionan información sobre topografía, composición, estructura y cristalografía del material analizado. Las variaciones en la topografía de la muestra producen un contraste en las micrografías. En las micrografías se observan zonas claras y oscuras, las zonas claras representan las elevaciones sobre la superficie de la muestra, y las zonas oscuras representan zonas de depresión con respecto a la superficie de la muestra.

4.7 Microdureza

Se midió microdureza de tipo Vickers en un microdurómetro automático Akashi MVK-H2 con una carga de 200 g. (División de Recubrimientos y Tribología (DRyT) – CAC- CNEA).

El microdurómetro mide electrónicamente las direcciones diagonales de la impronta dejada por una punta de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con ángulos entre caras de 136° . La máquina aplica la carga (200 g en este caso), perpendicularmente a la superficie del material. Esta carga es mantenida durante unos segundos, dejando una impronta como la mostrada en la Figura 4.10.

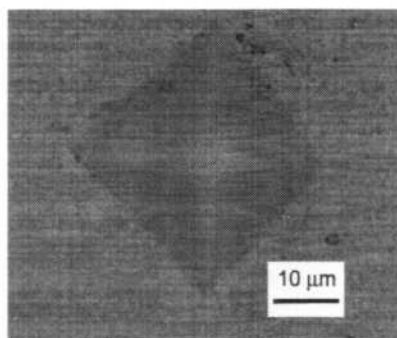


Figura 4.10. Impronta característica dejada por un indentador Vickers

El método de cálculo para determinar la dureza se basa en medir las longitudes de las dos diagonales, D1 y D2 y con la ecuación 4.1 se obtiene la microdureza HV [$\text{g}/\mu\text{m}^2$] de la muestra. Para la obtención de una medida se realizó un promedio del total de 5 medidas.

$$HV = 1854,4P/d^2 \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Donde

P : carga aplicada [g]

d : Promedio de las longitudes de las Diagonales D1 y D2 [μm]

Las medidas así obtenidas se utilizan como indicador de la evolución de las propiedades mecánicas del material según el proceso aplicado. Si bien los resultados no dan una caracterización completa, brindan información preliminar sobre dichas propiedades.

4.8 Rotura Diferida Inducida por Hidruros

4.8.1 Carga de Hidrógeno

Los tubos comerciales de Zr-2,5Nb poseen una baja concentración de hidrógeno en su composición química (Ver Tabla 1.1). Para lograr ensayos de laboratorio en donde ocurra la rotura diferida inducida por hidruros, se aumenta la concentración de hidrógeno realizando una carga adicional. Debe asegurarse que la concentración de hidrógeno de las muestras sea tal que haya hidruros precipitados a la temperatura de realización del ensayo, es decir que se supere la temperatura de solubilidad sólida terminal de precipitación [11].

El proceso de carga se realiza en forma gaseosa, por ser una técnica rápida y que permite conocer con buena precisión la cantidad de hidrógeno (error <10%) ingresada al material [12]. Las muestras a ser cargadas requieren una preparación previa de acuerdo a los siguientes pasos:

1. La muestra de tubo (placa) se pule con papel de carburo de silicio desde una granulometría de 220 y hasta 1200 para eliminar la película de óxido superficial de fabricación.
2. Se le realiza un anodizado, en todas las caras, en una solución al 4% de ácido sulfúrico en agua, para formarles una capa de óxido homogénea que actúe como barrera protectora para el ingreso de hidrógeno, dado que el óxido cubre los sitios activos de adsorción.
3. Se pule y limpia el óxido del anodizado en dos caras paralelas a una de las direcciones de la muestra para realizarle la posterior carga de hidrógeno. De esta manera el hidrógeno ingresara preferentemente por las superficies limpias de óxido asegurando una distribución controlada y más homogénea.

La limpieza final, antes de la carga gaseosa, se hace con tricloroetileno y se enjuaga con alcohol etílico.

La carga gaseosa se realizó en un equipo de tipo Sievert [13], con una cámara conectada a un sistema de vacío y a una fuente de hidrógeno, donde se colocaron las muestras. Un horno deslizante permitió el calentamiento controlado de las muestras, y con sistemas de medición se registraron la evolución de la temperatura y la presión dentro de la cámara. El

sistema de vacío utilizado fue una bomba mecánica (Leybold Trivac $\sim 1,10^{-3}$ Torr) junto con una bomba turbomolecular (Leybold Turbovac $\sim 1,10^{-7}$ Torr). La fuente de hidrógeno fue un tubo de gas (Air Liquide N95) de pureza mayor o igual a 99,999 %. La medición de presión dentro de la cámara se realizó en rangos de 0-100 Torr, mientras que las mediciones de alto vacío se realizaron con un medidor de cátodo frío. La temperatura dentro la cámara se midió con una termocupla tipo K, y los datos de temperatura y presión se registraron externamente (Ver Figura 4.11).

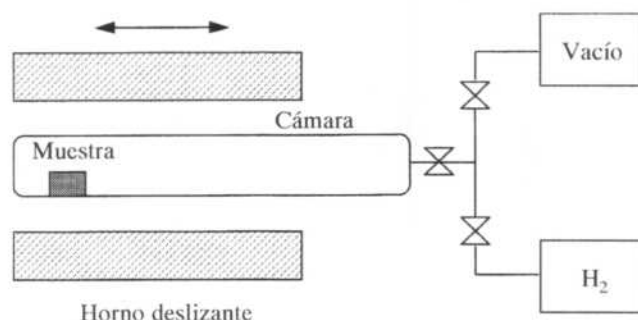


Figura 4.11. Esquema del equipo tipo Sievert utilizado para la carga gaseosa de hidrógeno en las probetas de Zr-2,5Nb.

La muestra se introduce en una cámara cerrada en la que se realiza un vacío inicial. Una vez hecho el vacío, se introduce hidrógeno a temperatura ambiente hasta que se alcanza una presión de alrededor de 80 Torr (para este caso particular). Cuando esta presión es alcanzada, se introduce la cámara en el horno. Con el aumento de la temperatura el hidrógeno comienza a ingresar a la muestra registrándose una baja de la presión de la cámara. Una vez alcanzada la presión deseada se enfría la muestra y se mide la presión y la temperatura final. Con estos datos se calcula la fracción atómica de hidrógeno en la aleación (F), y posteriormente se calcula el porcentaje atómico, el porcentaje en volumen y la concentración de hidrógeno en partes por millón (ppm).

Debido a la alta velocidad de ingreso del hidrógeno y de la baja temperatura del proceso, el hidrógeno no alcanza a difundir y homogeneizarse en el material, quedando una capa gruesa de hidruro sobre la superficie. Una capa de hidruro formada durante una carga se muestra en la Figura 4.12.

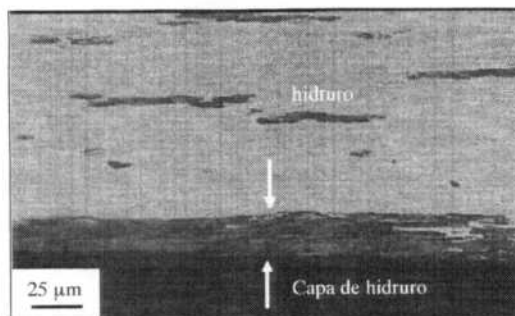


Figura 4.12. Micrografía donde se observa la capa de hidruro crecida durante una carga gaseosa.

Luego, mediante un tratamiento térmico se homogeniza la concentración en toda la muestra. El tiempo del tratamiento se calcula conociendo el coeficiente de difusión del hidrógeno en Zr-2,5Nb (depende de la microestructura [14]) y la temperatura máxima admitida inferior a 400 °C para no modificar notablemente la microestructura de la fase beta [15].

4.8.2 Probetas

Una vez realizada la carga gaseosa y la homogeneización del hidrógeno en la matriz se mecanizan las probetas que se utilizan para los ensayos de RDIH. Las probetas mecanizadas fueron prismas de sección cuadrada de 25x3,5x3,5 mm con una entalla de 0,5 mm a 60° en el medio de la cara más larga. Un esquema de las probetas se muestra en la Figura 4.13.

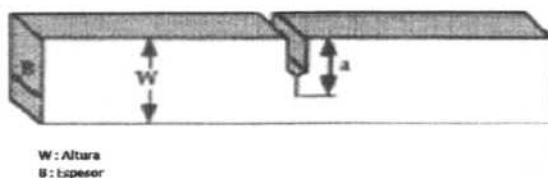


Figura 4.13. Probeta utilizada para los ensayos de RDIH

Se utilizaron dos orientaciones para hacer las entallas, una correspondiente a la dirección longitudinal y otra a la dirección radial del tubo. Cada una de esas direcciones corresponde a un tipo de ensayo diferente de RDIH. Las probetas con entalla en la dirección longitudinal se utilizaron para ensayos de velocidad de propagación V_p de fisuras y las probetas con entallas en la dirección radial para ensayos de determinación del factor umbral de intensidad de tensiones K_{IH} para la ocurrencia de la RDIH. El motivo de utilizar

diferentes direcciones se debe a que la morfología y la textura de los tubos de presión originales presentan diferentes comportamientos según la dirección de avance. Las mediciones se hacen sobre aquella dirección que presente condiciones más desfavorables a la integridad estructural de los tubos [11, 16].

4.8.3 Ensayos de medición de velocidad de RDIH

El ensayo para determinar la velocidad de propagación de fisura, consiste en someter una probeta en voladizo a una carga y temperatura constantes, como se muestra en la Figura 4.14.

Antes de aplicar la carga se realiza un ciclo térmico que se inicia desde temperatura ambiente hasta una temperatura de solubilización (T_s), con una velocidad de 2–5 °C/min, de modo que se obtenga la disolución completa de los hidruros en el seno del material. Esta temperatura (T_s) se mantiene un tiempo de permanencia que generalmente es de una hora y luego se enfría hasta la temperatura de ensayo (T_{ensayo}). Cuando la temperatura (T_{ensayo}) se estabiliza, se espera un mínimo de una hora antes de aplicar la carga para obtener uniformidad de la temperatura en toda la muestra.

La carga se aplica a través del brazo de palanca de manera de lograr en la punta de fisura un valor inicial del factor de intensidad de tensiones K_I de 15 MPa.m^{1/2} que asegura la independencia de la velocidad con el valor de K_I [17], dentro del rango del ensayo. Para que el concepto del factor de intensidad de tensiones tenga sentido se debe contar con una fisura suficientemente aguda. Para lograr dicha fisura aguda se suele someter a las probetas a un prefisurado por fatiga [11], aunque también es factible lograr la fisura aguda por el mismo mecanismo de RDIH [18] que es el método que se emplea en este trabajo.

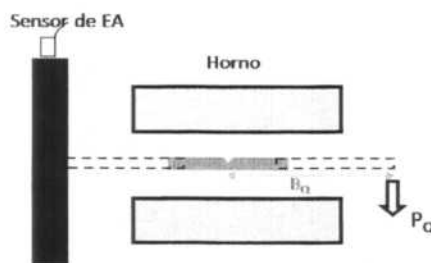


Figura 4.14. Esquema de un ensayo de medición de velocidad de propagación de RDIH

El valor de K_I se calcula de acuerdo a la Ecuación 4.2 para una geometría tipo SEN (Single Edge Notched) y un ensayo de viga de en voladizo.

$$K_I = \frac{Mf(X)}{BW^{3/2}} \quad \text{Ec. (4.2)}$$

En donde

$$f(a_i/W) = 6 \left(\frac{X^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \right) \{1.9878 - 1.3253X + \alpha X[-3.8308 + 10.1081X - 17.9415X^2 + 16.8282(X^3 - 6.2241X^4)]\}$$

$X: a_i/W$

$\alpha: 1 - a_i/W$

$B: w/2$ (m) ; espesor de la probeta.

w : ancho; dimensión de la dirección donde se propaga la fisura (m)

a : longitud de la prefisura (m)

$0,45 < (a/w) < 0,55$ (*)

M : es la suma de los momentos sobre el plano de fractura (N.m)

(*) Condición inicial de ensayo

La propagación de la fisura se detecta mediante señales de emisión acústica originadas en la rotura de los hidruros [19]. El sensor de emisión acústica se coloca sobre el soporte de la máquina de carga y se configura su sensibilidad para optimizar la detección (Ver Figura 4.14). El tiempo de inicio se determina por la primer señal detectada desde el momento de aplicación de la carga; el tiempo entre la aplicación de la carga y la primera señal se denomina tiempo de incubación.

Al finalizar el ensayo se quita la carga y se enfría la probeta; cuando se alcanza la temperatura ambiente se aplica una sobrecarga para romper la probeta en dos mitades. En la Figura 4.15 se representa un ensayo completo de determinación de la velocidad de propagación por RDIH.

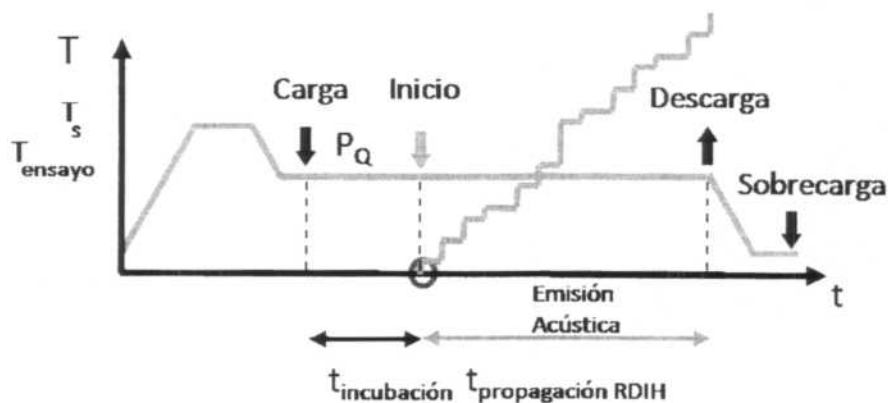


Figura 4.15. Representación de un ensayo de determinación de velocidad de propagación por RDIH.

La velocidad se calcula como la longitud promedio del frente de fractura dividida por el tiempo de propagación. La longitud se mide sobre la superficie de fractura mediante el método de los nueve puntos [20] (ver Figura 4.16) y el tiempo se determina como la diferencia entre el tiempo de descarga del ensayo y la primera señal de emisión acústica detectada.

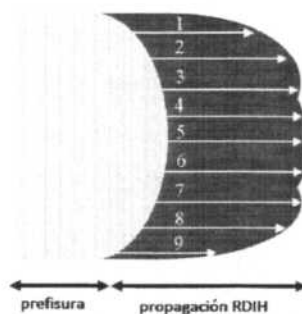


Figura 4.16. Medición de longitud de fisura sobre superficie de fractura mediante el método de los nueve puntos [20]

4.9 Ensayos de determinación del K_{IH}

El factor K_{IH} se define como el valor umbral del factor de intensidad de tensiones K_I a partir del cual (y por debajo) deja de producirse el fenómeno de RDIH. Esta determinación se puede realizar aplicando cargas crecientes o decrecientes [21, 22]. Comúnmente se utiliza el método de disminución del valor de K_I , y es el método seguido en este trabajo.

Para el ensayo se utilizó la misma máquina que para la determinación de la velocidad (Ver Figura 4.14), con el mismo tipo de probeta (Ver Figura 4.13, Ec 4.2). El ensayo consiste en un ciclo térmico análogo al del ensayo de determinación de la velocidad y la aplicación de

una carga que asegure la ocurrencia del fenómeno de RDIH, habitualmente este valor de carga se calcula para que el K_I de inicio sea aproximadamente $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Una vez verificada la ocurrencia del RDIH, a través de la detección por emisión acústica de la rotura de los hidruros, se procede a bajar la carga de manera de llegar a un nuevo valor de K_I inferior al original. Si nuevamente se detecta el avance de una fisura se vuelve a bajar la carga y se continúa con este procedimiento hasta que a una carga determinada (o valor de K_I) no se detectan señales de emisión acústica durante 24 horas. A este valor de K_I al cual no se detectan señales durante 24 horas se lo denomina factor K_{IH} ; en la Figura 4.17 se muestra un esquema de este ensayo.

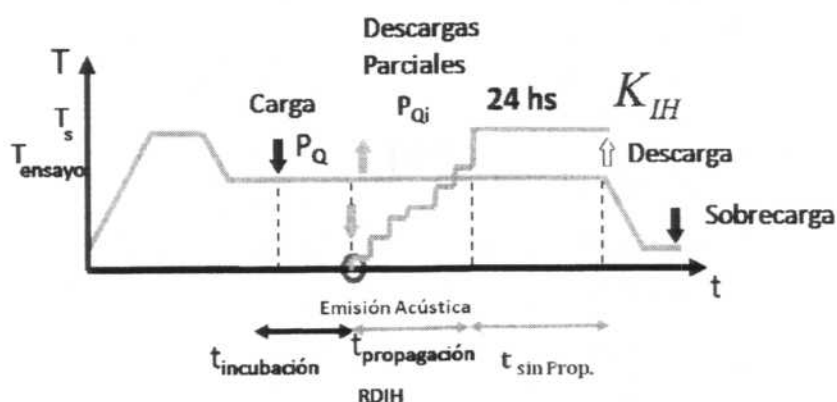


Figura 4.17. Esquema de un ensayo para la determinación del factor K_{IH}

La disminución de la carga se hace en forma automática a través de un algoritmo implementado en una computadora que recibe como entrada las señales de emisión acústica, calcula el largo de la fisura y baja la carga de acuerdo a una curva prediseñada para ir disminuyendo el valor de K_I [23]. Si durante 24 horas no se registraron señales, se levanta la carga y se guardan los registros de cada avance.

La determinación final del valor de K_{IH} se hace aplicando la Ec. 4.2 con la medida sobre la superficie de fractura del avance de la fisuración y con el último valor de carga aplicado P_Q .

REFERENCIAS DEL CAPITULO 4

FIGURAS DEL CAPITULO 4

Figura 4.1. Laminadora del LEM utilizada para los ensayos de deformación plástica

Figura 4.2. Determinación de la deformación en un ensayo de laminado.

Figura 4.3. Tubo original de Zr-2.5Nb provisto por AECL

Figura 4.4. Corte del tubo de Zr-2.5Nb luego del aplanado

Figura 4.5. Definición de las direcciones principales en un tubo y una placa

Figura 4.6.a. Cortes en una geometría de tubo para secciones en los planos normal radial (RN), normal transversal (TN) y normal longitudinal (LN)

Figura 4.6.b. Cortes en una geometría de placa para secciones en los planos normal normal (NN), normal transversal (TN) y normal longitudinal (LN)

Figura 4.7. Muestras obtenidas de un tubo de presión para las direcciones RN, TN, LN

Figura 4.8. Equipo Panalytical X'PERT utilizado en las mediciones por difracción de rayos X

Figura 4.9. Esquema de la difracción de rayos X en una muestra

Figura 4.10. Impronta característica dejada por un identador Vickers

Figura 4.11. Esquema del equipo tipo Sieverts utilizado para la carga gaseosa de hidrógeno en las probetas de Zr-2,5Nb.

Figura 4.12. Micrografía donde se observa la capa de hidruro crecida durante una carga gaseosa.

Figura 4.13. Esquema Probeta SEN para ensayo de RDIH.

Figura 4.14. Esquema de un ensayo de medición de velocidad de propagación de RDIH

Figura 4.15. Representación de un ensayo de determinación de velocidad de propagación por RDIH.

Figura 4.16. Medición de longitud de fisura sobre superficie de fractura mediante el método de los nueve puntos.

Figura 4.17. Esquema de un ensayo para la determinación del factor K_{IH}

TABLAS DEL CAPITULO 4

Tabla 4.1. Descripción de las rutas de procesos

Tabla 4.2. Configuración del equipo X'PERT para los modos Fases-Ancho de línea y Textura

Tabla 4.3. Medidas de ancho de línea por DRX en planos basales y prismáticos

Tabla 4.4. Condiciones de medidas del ancho de línea para el Zr-Std y los tubos de presión de Zr-2.5 Nb para radiación de Cu-K α

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPITULO 4

[1] E. Tenckhoff. "Review of Deformation Mechanisms, Texture, and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium base alloys". Journal of ASTM International, April 2005, Vol 2, N^o 4, pp 25-50.

[2] B.A. Cheadle, E. Elis, W. Evans. "The Development of Texture in Zirconium Alloys Tubes". Journal of Nuclear Materials 23 (1967) 199-208.

[3] Victor Grytsyna, Antony Stakalov.. "Destruction of Crystallographic Texture in Zirconium Alloy Tubes". Journal of ASTM International, September 2005, Vol 2, N^o 8. Pp. 308-329.

[4] M.R. Daymond, R.A. Holt. "Texture Inheritance and variant selection through an hcp-bcc-hcp phase transformation". Acta Materialia 58 (2010) 4053-4066.

[5] A. Buyers, M. Griffiths. "Procedure for crystallographic texture measurement and line profile analysis", AECL 18RF-03210-510-000 Rev.10, 2011.

[6] N. Mingolo, P. Areas. "Determinación de texturas por difracción de rayos X". IT-CNEAMAT-ERX-02 rev.3, 2013.

[7] N. Mingolo, P. Areas. "Determinación de densidad de dislocaciones y distribución de fases por difracción de rayos X". IT-CNEAMAT-ERX-03 rev.3, 2013.

[8] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for WINDOWS, version 2.4, federal Institute for Materials Research and Testing, 2000, Germany.

[9] X'Pert Texture, User's Guide, Philips Analytical First Edition (1999).

- [10] A. Buyers. XRDTX 1.0.0 beta software (AECL-CD366), 2010.
- [11] IAEA TECDOC 1410, Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors, Final report of a coordinated research project, 1998–2002, October 2004.
- [12] IAEA TECDOC 1609, “Intercomparison of Techniques for Inspection and Diagnostics of Heavy Water Reactor Pressure Tubes Determination of Hydrogen Concentration and Blister Characterization”, March 2009.
- [13] IT-CNEAMAT_HID-01 Rev.: 2 – “Domizzi et al. -Procedure for adding hydrogen to samples by gaseous charge” – 04/06/2010
- [14] B.C. Skinner, R. Dutton, in: N.R. Moody, A. Thompson (Eds.), “Hydrogen Diffusivity in α - β Zirconium alloys and its role in Delayed Hydride Cracking, Hydrogen Effects on Material Behavior”, The Minerals, Metals and Materials Society, Pennsylvania, (1990) pp 73-83.
- [15] M. T. Jovanovic, R. T. Eadie, Y Ma, M. Anderson, S. Sagat, V. Perovic, “The effect of annealing on hardness, microstructure and delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material”, Materials Characterization 47 (2001) pp. 259-268.
- [16] Resta Levi, M., Sagat, S. – “The Effect of Texture on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb Alloy” – AECL 12045 – (2009).
- [17] IT-CNEAMAT_HID-03 Rev.5 – Domizzi et al.: “Delayed Hydride Cracking Velocity Measurment” – 02/062010
- [18] Mieza J.I., De Las Heras E., Arias M.I., Domizzi G., “Effect of specimen pre-cracking method on Delayed Hydride Cracking Rate”, Journal of Nuclear Materials – 420 Issues 1-3 - (2012) pp. 273-277.
- [19] IT-CNEAMAT_HID-05 Rev.: 3 – Mieza et al. – “Acoustic Emission system set-up for hydride crack detection” – 24/06/2010
- [20] E 1820 – 08a Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.
- [21] D. YAN, R. L. EADIE – “Calculation of the delayed hydride cracking velocity vs. K_I curve for Zr-2.5 Nb by critical hydride cluster length” - JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 37 (2002) 5299 – 5303
- [22] Young Suk Kim, Sun Sam Park, Sook In Kwun – “Threshold stress intensity factor, K_{IH} for delayed hydride cracking of a Zr-2.5Nb tube with loading mode” - Journal of Alloys and Compounds 462 (2008) 367–375

- [23] EQU-MAT-032 – Mieza, J. I Ponzoni, L. M. E. – “Máquina automática para la determinación del factor KIH en aleaciones formadoras de hidruros”, Laboratorio de Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica.
- [24] B.E.Warren, B.L.Averbach. “The effect of Cold-Work Distortion on x-ray Diffraction Patterns”.J.Appl.Phys., vol.21 (1950) p.595
- [25] B.E.Warren.”X-ray Diffraction”.Addison-Wesley Publ., reading, MA (1969)
- [26] A.Buyers. XRDLB1.0.0- beta software (AECL-CC-D365).201

CAPITULO 5

5.1 Análisis de diagramas de difracción de rayos X

5.1.1 Análisis de diagramas RX en Rutas 0 y 1

En la Figura 5.1 se representa el diagrama de difracción correspondiente a la Ruta 0 inicial (Ver definiciones en el Capítulo 4) correspondiente al tubo de presión Zr-2,5Nb extrudido, para la sección RN del tubo. Se identifican los picos de difracción correspondientes a la fase α -Zr de estructura hexagonal (hcp) y la fase β -Zr de estructura cúbica (bcc) metaestable. El contenido de Nb en la fase β -Zr, obtenido a partir del parámetro de red de la muestra RN ($a = 3.5253\text{\AA}$) se corresponde con un valor del orden de 21%Nb en peso, el cual es un valor típico luego del proceso de extrusión [1]. Se realizaron además los diagramas correspondientes a las otras secciones TN y LN (Ver Anexo Capítulo 5, Figura A5.1) y se obtuvieron resultados similares en la posición de los picos de difracción en 2θ , con variaciones en la intensidad de los picos correspondientes a la fase β -Zr en relación con la variación de intensidades por el cambio de la textura en la fase α -Zr con la dirección analizada.

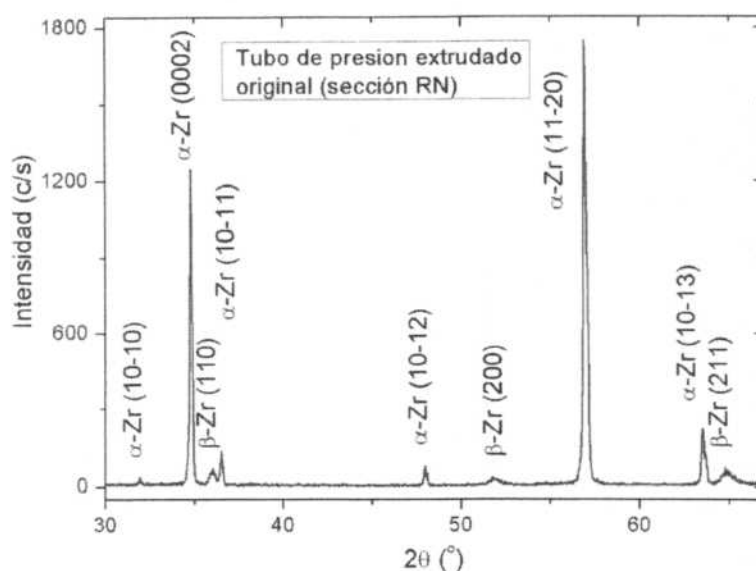


Figura 5.1. Diagrama de difracción del Tubo de presión Zr-2.5Nb extrudido (Ruta 0) (RN)

En el caso de la Ruta 1 (Tubo aplanado y relevado de tensiones), las tensiones residuales introducidas en el proceso de aplanado del tubo fueron relevadas por el tratamiento térmico de 2 horas a 480°C. Se considera que las tensiones residuales están relacionadas

con la deformación elástica de la red cristalina y la misma es dependiente de la variación en la posición de los picos de difracción ($2\theta_{hkl}$) o la variación en los espaciados cristalinos (d_{hkl}) respecto de un material de referencia libre de tensiones [2].

Con el fin de verificar si se obtuvo el mismo estado de tensiones en la fase α -Zr, se efectuó el análisis de los difractogramas de la muestra aplanada con el relevado de tensiones (Ruta 1) y el tubo original (Ruta 0) mediante el programa de refinamiento PowderCell [3]. Se compararon los espaciados cristalinos d_{hkl} y las posiciones $2\theta_{hkl}$ de los principales picos de difracción resultantes (Tabla 5.1), obteniéndose valores muy próximos. En ambos casos, se obtiene que los valores de tensiones residuales son bajos y en promedio por cálculo de las variaciones de los parámetros de red son del orden de 20 MPa, análogos a los del material de referencia [4]. En la Tabla 5.1 se indican además los valores de los parámetros de red a y c de la fase α -Zr en las Rutas 0 y 1 y el material de referencia libre de tensiones. Para graficar éstos resultados se muestra en la Figura 5.2 los diagramas superpuestos, para la sección RN, en una escala arbitraria de intensidades, observándose coincidencia en las posiciones 2θ de la fase α -Zr, mientras que la fase β -Zr en el caso de la Ruta 1 presenta picos de menor intensidad, desplazados en la posición 2θ ($a = 3.4880\text{\AA}$) para el plano (211), (respecto a la Ruta 0) debido a un enriquecimiento en Nb de aproximadamente 34% de la fase β -Zr dada por la Ec. 5.1 [5] (ver diagrama TTT, capítulo 2, 480°C/2 hs).

$$a_{\beta} \left[\text{\AA} \right] = 3,5878 - 0,002888x(\% \text{át Nb}) \quad \text{Ec. 5.1}$$

Éste efecto del enriquecimiento de Nb en la fase β -Zr no modificó otras propiedades analizadas en la comparación de las Rutas 0 y 1 como se verá más adelante en este capítulo (microestructura, textura y densidad de dislocaciones).

A los efectos de completar el análisis, en estas condiciones también cabría esperar la presencia de la fase metaestable ω (hcp) producto de la descomposición por el tratamiento térmico [6], aunque de las intensidades del difractograma no se puede asegurar la presencia de dicha fase.

Tabla 5.1. Valores $2\theta_{hkl}$ y d_{hkl} obtenidos de los diagramas de difracción RX (sección RN) para las Rutas 0 y 1

Planos (hkl) α -Zr	Ruta R0 TE (RN) 2θ (°)	Ruta R1 TE+ART (RN) 2θ (°)	Ruta R0 TE (RN) d_{hkl} (Å)	Ruta R1 TE+ART (RN) d_{hkl} (Å)
(10 $\bar{1}$ 0)	31.948	31.949	2.79900	2.79899
(0002)	34.819	34.816	2.57450	2.57445
(10 $\bar{1}$ 0)	36.508	36.508	2.45919	2.45919
(10 $\bar{1}$ 2)	47.971	47.971	1.89493	1.89493
(11 $\bar{2}$ 0)	56.936	56.936	1.61600	1.61600
(10 $\bar{1}$ 3)	63.529	63.530	1.46325	1.46324
(11 $\bar{2}$ 2)	68.496	68.497	1.36874	1.36874

Material de referencia libre de tensiones [4]

$$a_o(\alpha\text{-Zr}) = 3.233110\text{\AA}$$

$$c_o(\alpha\text{-Zr}) = 5.148010\text{\AA}$$

TE: Tubo extrudido (R0)

$$a(\alpha\text{-Zr}) = 3.232008\text{\AA}$$

$$c(\alpha\text{-Zr}) = 5.149448\text{\AA}$$

TE+ART: Tubo extrudido y aplanado
con relevado de tensiones (R1)

$$a(\alpha\text{-Zr}) = 3.232000\text{\AA}$$

$$c(\alpha\text{-Zr}) = 5.149400\text{\AA}$$

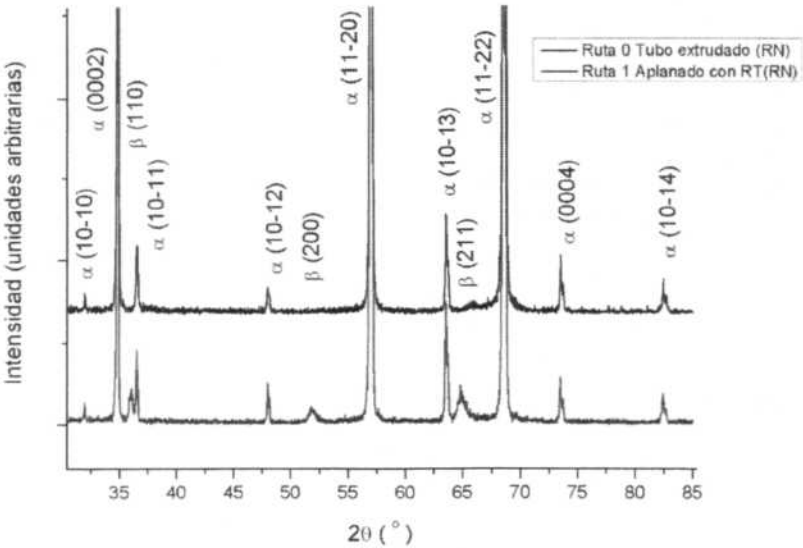


Figura 5.2. Comparación de diagramas de difracción correspondientes a las rutas R0 y R1 (sección RN)

En consecuencia, la Ruta 1 correspondiente a la muestra aplanada con relevado de tensiones fue utilizada como material de partida, análoga al tubo extrudido, para la aplicación de los procesos termo-mecánicos en las diferentes rutas.

5.1.2 Diagramas de difracción RX de las rutas en los procesos

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestran los diagramas obtenidos para las rutas (R1 a R6) en la dirección RN. En los Anexos A5.1-7 se indican los diagramas completos medidos para las direcciones TN y LN.

Las variaciones observadas en las intensidades de los picos α -Zr son efecto de las variaciones de textura según las direcciones en las secciones analizadas y los procesos de las diferentes rutas, tal como se analiza en la sección 5.2. (Figuras 5.6 a 5.16 y Tabla 5.4). En las rutas R2 y R3, por efecto de la deformación plástica introducida en el laminado (Figura 5.3.a y Anexo A5.2) no se pueden distinguir con buena resolución los picos β -Zr de baja intensidad y con un mayor ensanchamiento de los picos respecto a la ruta R1. En las rutas con tratamientos térmicos, se observan las variaciones de intensidad de la fase α -Zr debidas al cambio de textura respecto a la ruta R1 y picos de la fase β -Zr. Se identifican otros picos de baja intensidad, preferentemente en las direcciones TN y LN (Anexos A5.5-7) que podrían corresponder a la fase α' metaestable producida por transformación martensítica [7].

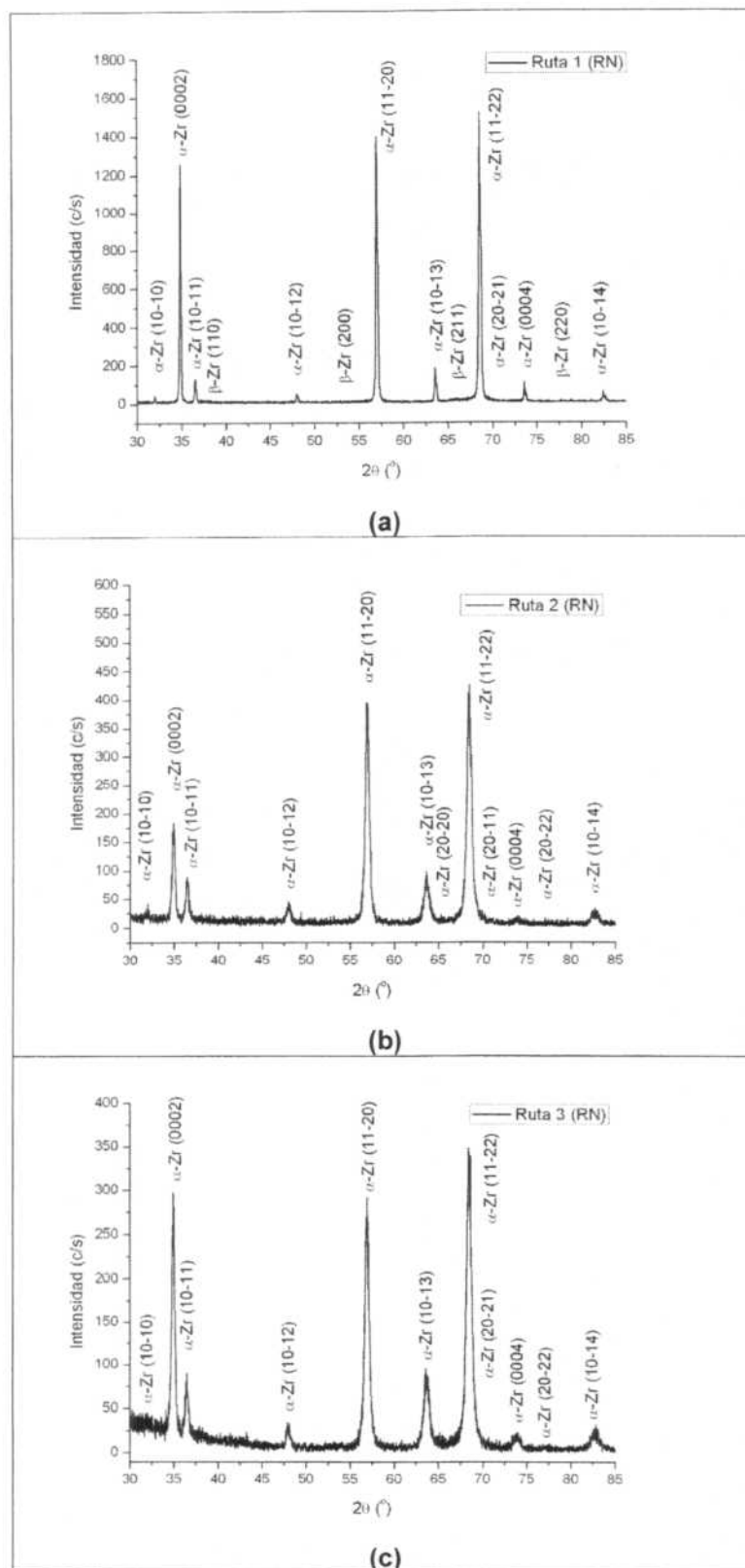


Figura 5.3. Diagramas correspondientes a las rutas (a) R1, (b) R2 y (c) R3 para la sección RN

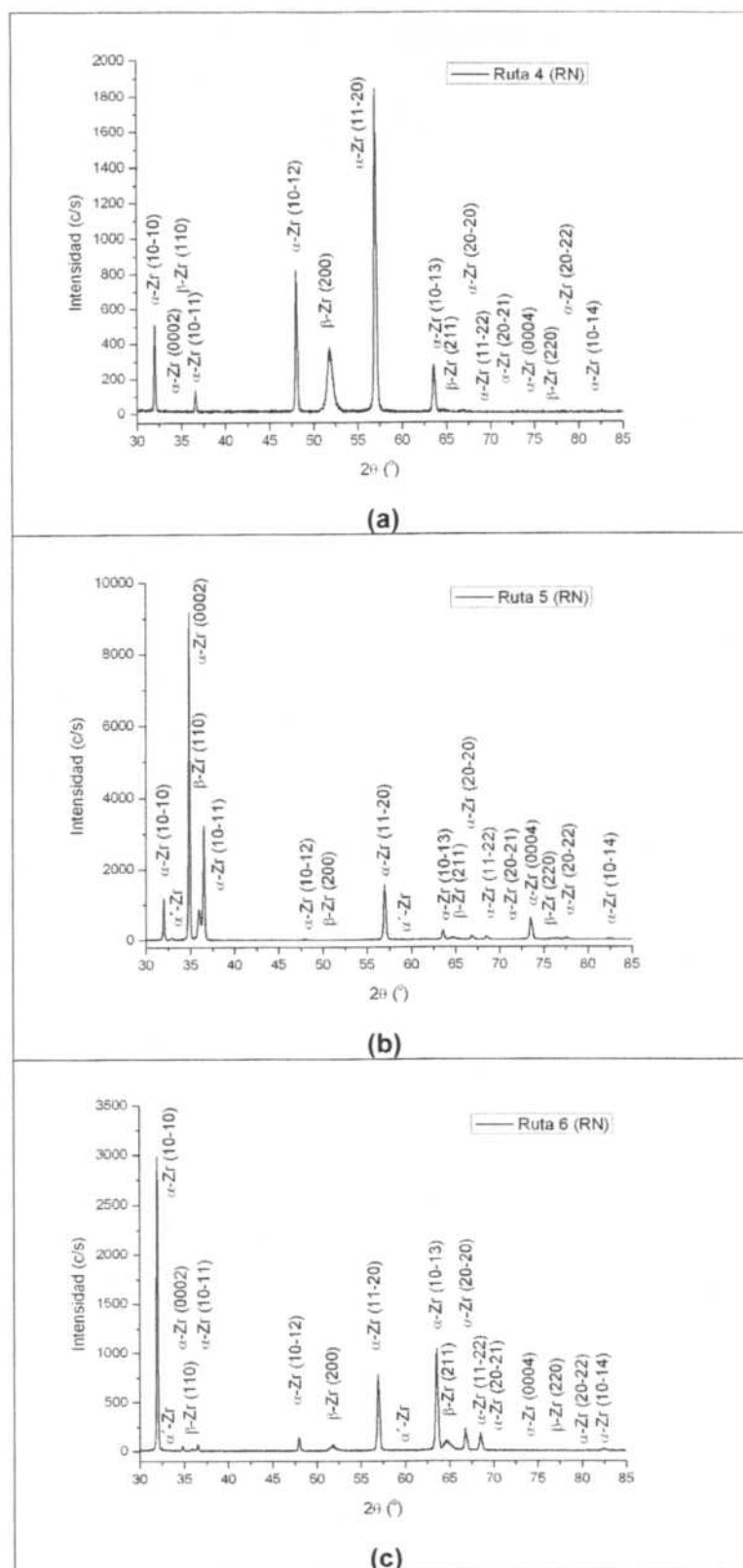


Figura 5.4. Diagramas correspondientes a las rutas (a) R4, (b) R5 y (c) R6 para la sección RN

En la Tabla 5.2 se indican los resultados del análisis de los diagramas de difracción para las diferentes rutas y secciones de las muestras, correspondientes a los valores de la posición del pico de difracción 2θ y ancho del pico medido a la altura mitad (FWHM) en los planos basales (0002). Dichos valores fueron utilizados en las medidas de figuras de polos para la representación de las texturas. El efecto de la deformación plástica introducida por el laminado en los casos de deformaciones del 30% (R2) y 40% (R3) produce un desplazamiento de las posiciones de los picos de difracción 2θ respecto a las rutas iniciales R0 y R1, lo cual es indicativo de la presencia de macrotensiones residuales, un análisis completo del estado de las tensiones residuales queda fuera del alcance de éste trabajo y en consecuencia nos limitaremos en ese aspecto a señalar el comportamiento cualitativo. Por otra parte, el incremento del ancho del pico de difracción (FWHM) es indicativo del incremento de las microdeformaciones (a escala del grano) debido a las dislocaciones introducidas durante el proceso de deformación plástica, tal como se indica en la sección (5.1.4). Los tratamientos térmicos aplicados en las rutas 4, 5 y 6 disminuyen el nivel de macrotensiones (desplazamiento del pico de difracción 2θ) y microdeformaciones (FWHM), recuperando en las rutas 5 y 6 valores próximos a los obtenidos en las rutas iniciales.

Tabla 5.2. Posiciones 2θ y ancho del pico altura mitad (FWHM) en los planos basales (0002) de α -Zr para las distintas rutas y secciones de las muestras

Rutas	α -Zr (0002) (RN)		α -Zr (0002) (TN)		A-Zr (0002) (LN)	
	$2\theta (^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	$2\theta (^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	$2\theta (^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)
0	34.819	0.101	34.819	0.101	34.820	0.100
1	34.816	0.118	34.815	0.100	34.820	0.095
2	34.904	0.374	34.760	0.330	34.780	0.340
3	34.915	0.351	34.753	0.358	34.790	0.370
4	34.827	0.130	34.790	0.144	34.810	0.129
5	34.825	0.102	34.800	0.113	34.810	0.098
6	34.810	0.105	34.811	0.115	34.821	0.111

5.1.3 Diagrama de difracción de la muestra de Ruta 6 hidrurada

Para los ensayos de Rotura Diferida Inducida por Hidruros (Ver Capítulo 3) es necesario agregarle hidrógeno a las muestras de partida (Ver Sección 5.4). El hidrógeno agregado, dada la baja solubilidad en las aleaciones de Zr, se precipita formando hidruros. Es conocido de la literatura que para una microestructura de tubo de presión estándar la mayoría de los hidruros precipitados corresponden a hidruros de tipo δ (Ver Capítulo 3).

Sin embargo para aquellas rutas (5 y 6) que tuvieron un tratamiento térmico de alta temperatura, con una completa recrystalización, la microestructura y la morfología de las fases resultante es muy distinta a la de los tubos de presión estándar (Ver Sección 5.4). Como se discutió en el Capítulo 3, el tipo de hidruro precipitado depende de muchas variables metalúrgicas y ante la ausencia, salvo omisión involuntaria, de estudios previos de los hidruros precipitados en este tipo de morfología se procedió a una primera caracterización de los hidruros a través de difracción de Rayos X.

En la Figura 5.5 se muestra el difractograma de la superficie LN de material de la Ruta 6 hidrurado con alrededor de 75 ppm en peso de hidrógeno. Debido a que los hidruros son fases minoritarias se midió sobre un rango 2θ reducido con más tiempo de conteo a fin de aumentar la altura de los picos de hidruros.

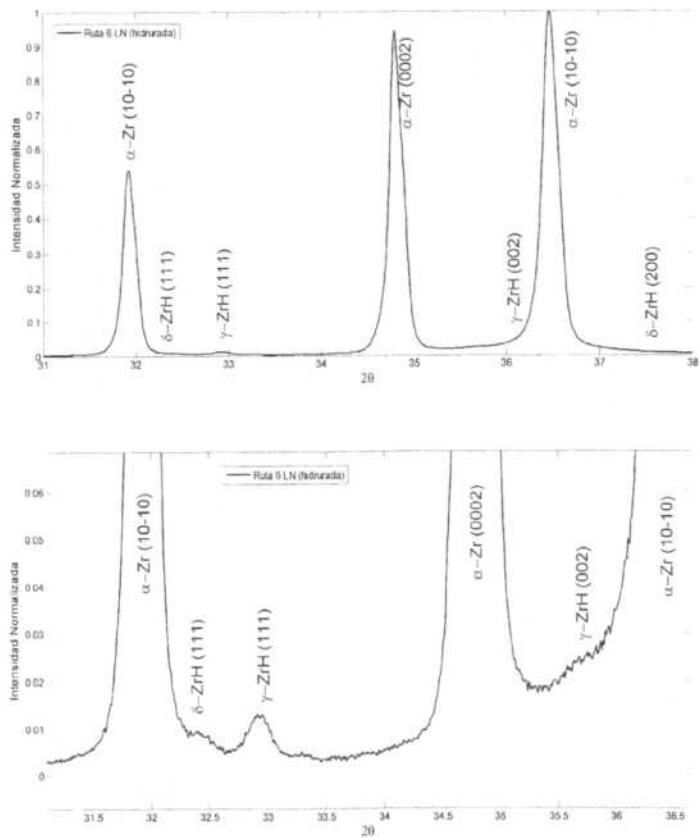


Figura 5.5. Diagrama correspondientes a la ruta R6 (plano LN) con hidrógeno (~75 ppm). Figura superior barrido completo, Figura inferior detalle de los hidruros.

De la Figura 5.5 se observa la presencia de los dos tipos de hidruros (δ y γ) ajustados con los parámetros de red de la Tabla 3.1. Se requerirían más estudios, que quedan fuera del

alcance de este trabajo, para terminar de caracterizar las fases hidruro (cuantificación, textura, planos de hábito, morfología microscópica, etc).

A partir de esta medición y aceptando los resultados de la literatura respecto de los planos de hábito (el mismo para los dos tipos de hidruro, Ver Tabla 3.2) se espera que el efecto sobre la Rotura Diferida Inducida por Hidruros sea equivalente (Ver Sección 5.4).

5.1.4 Determinación de la densidad de dislocaciones y microdureza

A partir del análisis del ancho de los picos de difracción utilizando el método de Fourier para las medidas en los planos basales y prismáticos, se determinaron las densidades de dislocaciones de acuerdo al procedimiento detallado en el Capítulo 4 (4.5.1.b). En la Tabla 5.3 se indican los valores obtenidos en las distintas rutas y direcciones de la muestras, considerando que para la densidad de dislocaciones tipo $\bar{c}$ se realiza el análisis del ancho de línea por DRX en planos basales $\{0002\}$, mientras que la densidad de dislocaciones tipo $\bar{a}$ requiere el análisis del ancho de línea por DRX en planos prismáticos-tipo 1 $\{10\bar{1}0\}$ y prismáticos-tipo 2 $\{11\bar{2}0\}$. Además, en la Tabla 5.3 se agregan las medidas de la microdureza Vickers de cada plano como comparación de una medida rápida macroscópica de la evolución de los procesos aplicados.

Tabla 5.3. Densidad de dislocaciones y microdureza Vickers obtenida para las distintas rutas y direcciones RN, TN, LN

Ruta	$\rho \text{ (x10}^{14} \text{ m}^{-2}\text{)}$ (RN) Basal tipo $\bar{c}$	$\rho \text{ (x10}^{14} \text{ m}^{-2}\text{)}$ (RN) Prism-2 tipo $\bar{a}$	$\rho \text{ (x10}^{14} \text{ m}^{-2}\text{)}$ (TN) Basal tipo $\bar{c}$	$\rho \text{ (x10}^{14} \text{ m}^{-2}\text{)}$ (LN) Prism-1 tipo $\bar{a}$	Microdureza (HV)		
					RN	TN	LN
0	0.16	0.67	0.11	1.02	229.4±12	249.9±11	250.6±7
1	0.08	0.69	0.10	1.00	225.4±6	262.5±6	219±2
2	9.38	10.11	6.87	17.99	259±5	280.5±9	244.5±6
3	6.74	11.39	7.29	21.16	258.2±15	269.7±20	258.7±6
4	1.71	2.40	0.48	3.21	201.2±7	217±3	240.9±12
5	0.29	2.21	0.32	2.32	204.6±10	215.9±6	204.8±5
6	0.32	2.05	0.38	2.52	219.8±5	208.9±7	229.5±11

La ruta 1, correspondiente a la muestra aplanada con relevado de tensiones, presenta el mismo nivel de densidad de dislocaciones que la ruta 0 del tubo extrudido [8], verificando entonces que ambas rutas resultan análogas en el nivel de dislocaciones. En cuanto a la microdureza se observa un cambio en la dirección LN (considerando el error de la medición) respecto de la ruta 0, relacionado posiblemente con el enriquecimiento en Nb y el cambio morfológico sufrido por la fase β -Zr durante el tratamiento térmico que se pone

en evidencia por ser la microdureza una medida macroscópica que involucra varios granos del cristal. Este punto debe ser investigado más profundamente.

Las rutas que introducen deformación plástica por laminado del 30% (ruta 2) y 40% (ruta 3) evidentemente presentan un alto nivel de densidad de dislocaciones respecto a la ruta inicial R1. En el caso de 40% de deformación por laminado se observa un incremento respecto a la deformación del 30%, salvo una leve disminución en las dislocaciones tipo c para el caso basal (RN), que podría atribuirse a los mecanismos en los sistemas de deformación actuantes y que se relacionan con una leve disminución del factor de textura en la misma dirección radial (Tabla 5.4). Respecto a éste punto, al presente no se cuenta con mayores elementos para obtener una explicación detallada y se requerirían otros estudios, los cuales podrían ser observaciones de la estructura de dislocaciones por Microscopía de Transmisión (MET) y modelizaciones de la textura simulando un estado de tensiones de laminado con distintos sistemas de deslizamiento o maclado. Las dislocaciones tipo $\bar{c}$ (RN) Basal y tipo $\bar{a}$, (RN) Prism-2, se ven aumentadas considerablemente, lo cual se ve reflejado en un aumento de la microdureza en la dirección RN. Para las dislocaciones de tipo $\bar{c}$, (TN) Basal, se observa también un aumento en su valor, lo que está de acuerdo con el aumento de la microdureza en esa dirección TN. En cambio, si bien la densidad de dislocaciones tipo $\bar{a}$, (LN) Prism-1, aumenta considerablemente, la microdureza en esa dirección LN no se ve prácticamente modificada; esto podría deberse al muy bajo aporte a la textura de esta dirección reflejado en su bajo coeficiente de Kearns (Tabla 5.4).

Los tratamientos térmicos introducidos en las rutas 4, 5 y 6 disminuyen notablemente los valores de densidad de dislocaciones. Comparando los tratamientos térmicos a la misma temperatura de 975° C, se observa que los distintos modos de enfriamiento no afectan notablemente el nivel de densidad de dislocaciones. Se diferencia la Ruta 4 con mayor densidad de dislocaciones respecto de las rutas 5 y 6 debido probablemente a que en su historia previa tuvo una deformación plástica del orden de 30% y que el tratamiento térmico no logró eliminar. Por otra parte, la microdureza en los tres casos (R4, R5 y R6) disminuye notablemente respecto del material de partida R0 o R1 efecto que se asocia al aumento del tamaño de grano después de la recrystalización ocurrida durante el tratamiento térmico (Ver Anexo Capítulo 5, Figuras A5.8.a-d).

Para tener una referencia con un tubo de presión de fabricación estándar ($\sigma_y = 10898-1027$) [9] se midieron las microdurezas y resultaron de 268 (TN) y 229,5 (LN). Debido a que los procesos de fabricación son diferentes en el caso de los tubos con

respecto a los ensayos termo-mecánicos realizados en este trabajo, ninguna de las rutas coincide exactamente. Las rutas que más se asemejan son las que tuvieron 30 y 40% de deformación, que es el porcentaje de reducción de un tubo estándar pero a través de un mecanismo distinto (Ver Capítulo 1).

En general se observa que las mediciones de microdureza no reflejan con precisión los cambios ocurridos en las distintas rutas como sí ocurre con las mediciones de las dislocaciones.

5.2 Textura

5.2.1 Determinación de la textura cristalográfica

En las Figuras 5.6 a 5.12 se muestran las figuras de polos completas medidas hasta $\Psi \leq 90^\circ$ correspondientes a la distribución de intensidades de los planos difractantes basales o FDP (0002) de la fase α -Zr. Las figuras de polos están representadas en una proyección estereográfica en el plano de la muestra, de acuerdo a los ejes principales de la muestra indicados en las figuras, así también como se indican los niveles de intensidad desde un máximo (color rojo) hasta un valor mínimo (color negro), siendo las unidades de las líneas de nivel medidas en unidades aleatorias ("random") respecto a una muestra sin textura.

Se analiza cualitativamente la evolución de la textura relacionada con la redistribución de los polos basales en función de cada ruta de deformación y tratamientos térmicos, correspondientes a 3 muestras obtenidas para las secciones con normal en las direcciones: Radial (RN), Transversal (TN) y Longitudinal (LN).

RUTA 0

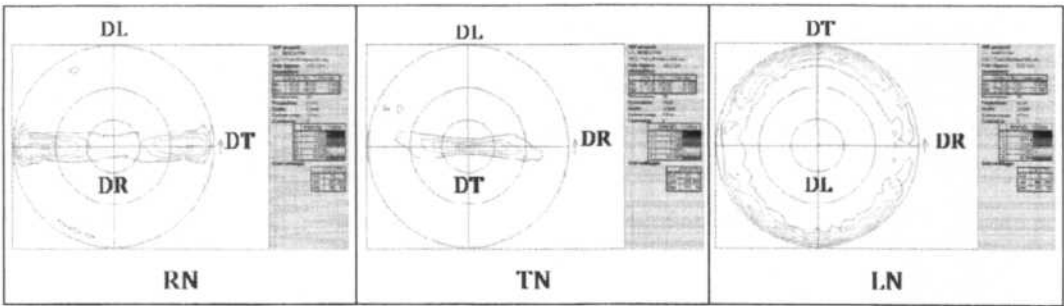


Figura 5.6. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 0

RUTA 1

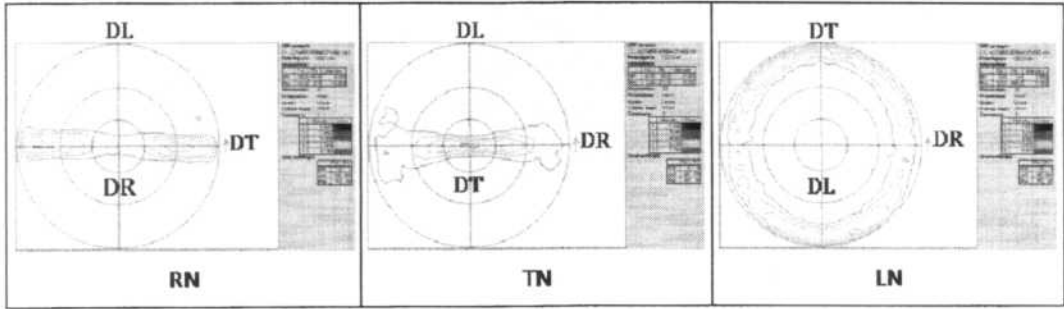


Figura 5.7. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 1

Las figuras de polos FDP (0002) correspondientes a la Ruta R1 (Figura 5.7), aplanada con relevado de tensiones, son similares a las obtenidas con el tubo extrudido (Ruta R0) (Figura 5.6) presentando la misma distribución en intensidades y localización de los máximos de los polos basales mayoritariamente orientados en la dirección transversal (DT) ($\Psi = \pm 90^\circ$). En consecuencia, la Ruta 1 fue utilizada como referencia inicial para comparar la evolución de la textura de los distintos procesos aplicados en las rutas. En ambas rutas se obtiene la textura típica del tubo extrudido tipo CANDU, en la cual la mayoría de los granos α -Zr están orientados con los planos $\{1\bar{1}20\}$ paralelos al plano (DT, DL) y las direcciones $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ alineadas con la DL para la sección RN.

El efecto de una deformación del 30% por laminado (Ruta R2) aplicada a partir de la Ruta R1, produce la reorientación de los ejes $\langle c \rangle$ localizados inicialmente en una zona próxima a DT ($\Psi = \pm 90^\circ$) hacia la DR en una zona cercana al máximo valor en $\Psi = \pm 55^\circ$ respecto del centro (DR) en el plano (DR-DT) (Figura 5.8). Los refuerzos de textura son del tipo $\{1\bar{1}22\}$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ y $\{1\bar{1}23\}$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, es decir corresponde a los ejes $\langle c \rangle$ ubicados cerca de 55° de la dirección de compresión (DR) en el plano (DR-DT) donde los planos cristalinos $\{1\bar{1}22\}$ y $\{1\bar{1}23\}$ están orientados paralelos al plano (DR-DT) y se produce la reorientación de las direcciones cristalinas $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ alineadas con la dirección principal de tensión DL. El incremento de la deformación por laminado en un 40% (Ruta 3) mantiene estable la ubicación de los refuerzos principales de textura, aunque se registra por el cálculo de los factores de textura (Tabla 5.4) un leve incremento de la fracción de polos basales en la dirección DL. En cuanto a los mecanismos de reorientación de los polos basales durante la laminación, se relaciona principalmente con la actividad de sistemas de deslizamiento en

los planos prismáticos en la dirección <a> del tipo $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ para las primeras etapas de deformación a baja deformación. Aunque, se encuentra que el mecanismo de deslizamiento solo no produce grandes efectos de rotación en los granos y que con el incremento de la deformación plástica de deformación se combina con mecanismos de maclado para favorecer la reorientación de la red hacia la dirección DR [10]. En la Tabla 5.4 se observa que para las Rutas 2 y 3 de deformación por laminado al incrementar la deformación de un 30% ($f_L=0.046$) a un 40% ($f_L=0.061$) por laminado se incrementa levemente la fracción de polos basales en la dirección de tensión DL en correspondencia con el incremento de la densidad de dislocaciones del tipo <a> (Tabla 5.3).

RUTA 2

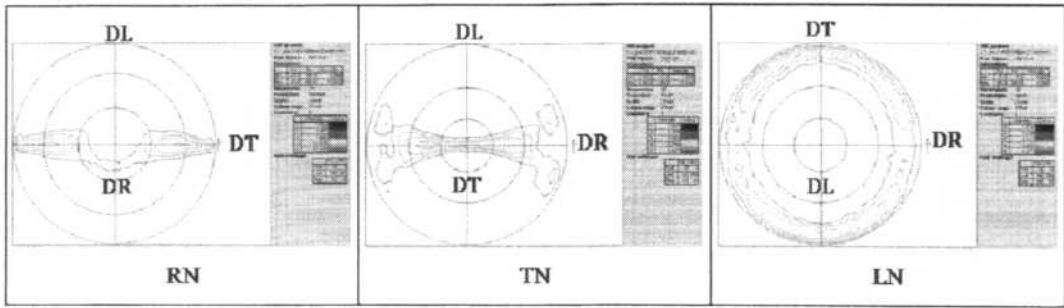


Figura 5.8. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 2

RUTA 3

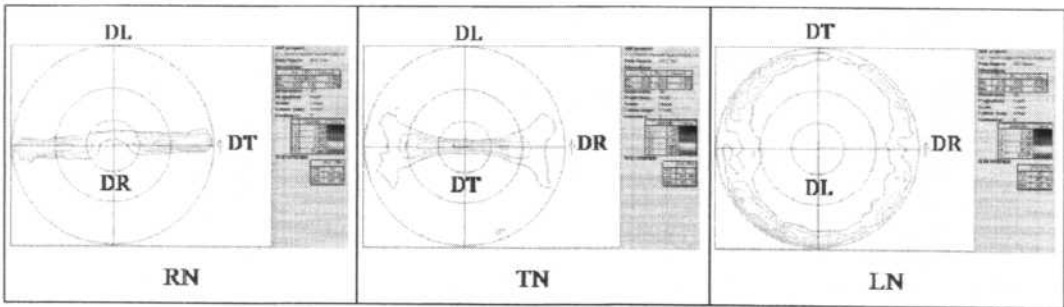


Figura 5.9. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 3

En las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se observan las figuras de polos correspondientes a los planos basales (0002) para las Rutas 4, 5 y 6 respectivamente aplicando un tratamiento térmico de alta temperatura a 975°C con distintos enfriamientos.

RUTA 4

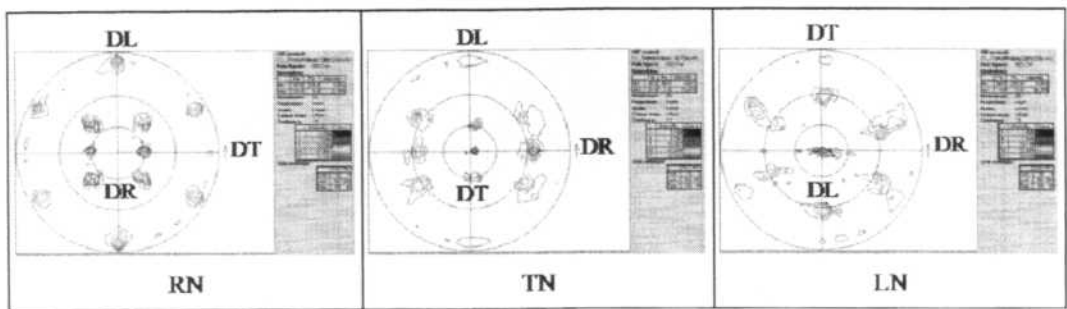


Figura 5.10. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 4

RUTA 5

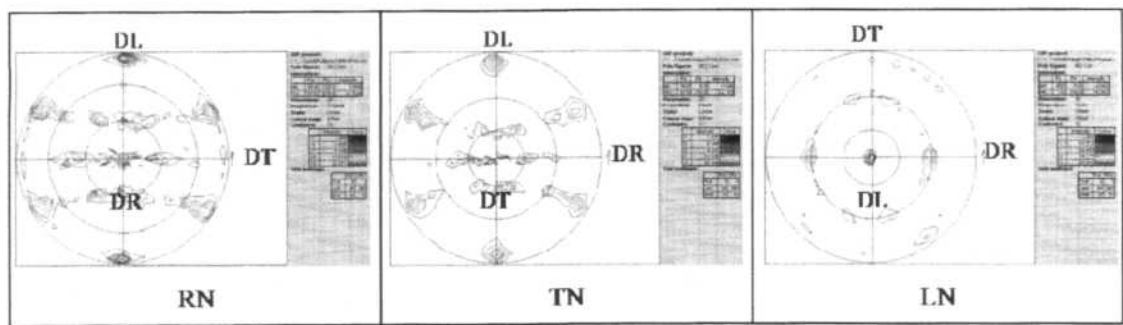


Figura 5.11. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 5

RUTA 6

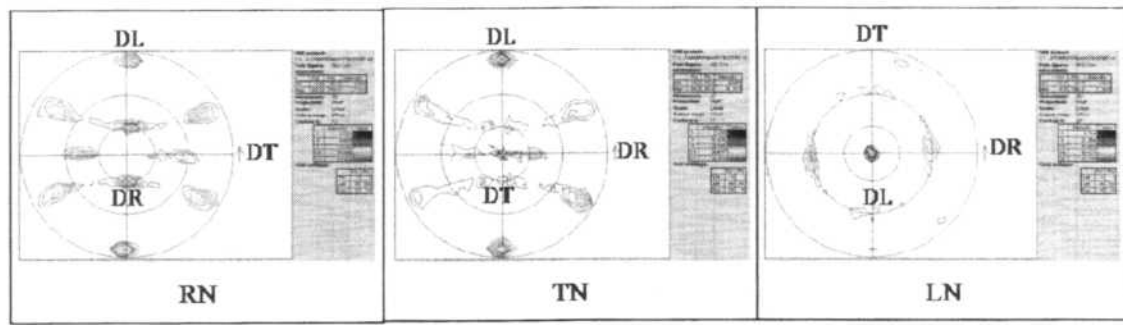


Figura 5.12. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 6

En las rutas 4, 5 y 6 que involucran la aplicación de los tratamientos térmicos a alta temperatura se observa una fuerte reorientación de los polos basales hacia la DL con un

máximo cercano a componentes de textura con planos $\{10\bar{1}0\}$ paralelos al plano (DL, DT) y direcciones $\langle 0001 \rangle$ paralelas a DL. En el caso de la Ruta 4 con una deformación previa del 30% de laminado se mantiene un pequeño refuerzo de la textura previa de deformación en el plano (DR-DT) desplazado en $\pm 30^\circ$ hacia la DR. Las rutas 5 y 6 presentan un cambio significativo respecto a la ruta previa R1 inicial reorientado totalmente los polos basales ubicados inicialmente en la DT hacia la DL. En la Ruta 6 con un enfriamiento diferente que la Ruta 5 se observa además un menor refuerzo adicional de los polos basales a $\pm 30^\circ$ respecto del centro DR en el plano (DR-DL). En las Figuras 5.13 a 5.16 se muestran las figuras de polos de las fases α -Zr y β -Zr para las rutas 4 y 5. Las correspondientes figuras de polos de la Ruta 6 son similares a la Ruta 5.

RUTA 4 - α -Zr

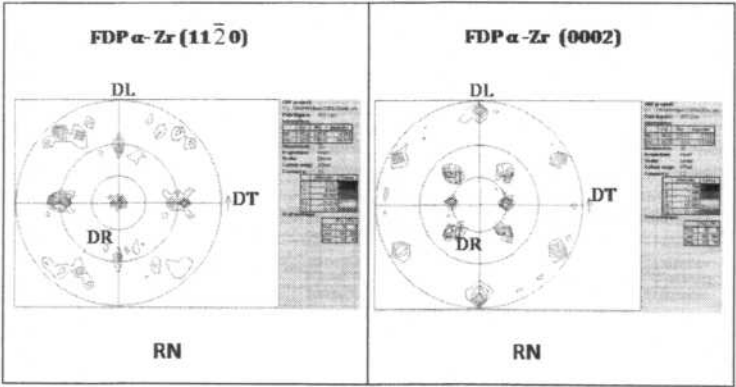


Figura 5.13. Figuras de polos (0002) y $(11\bar{2}0)$ de la fase α -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 4

RUTA 4 - β -Zr

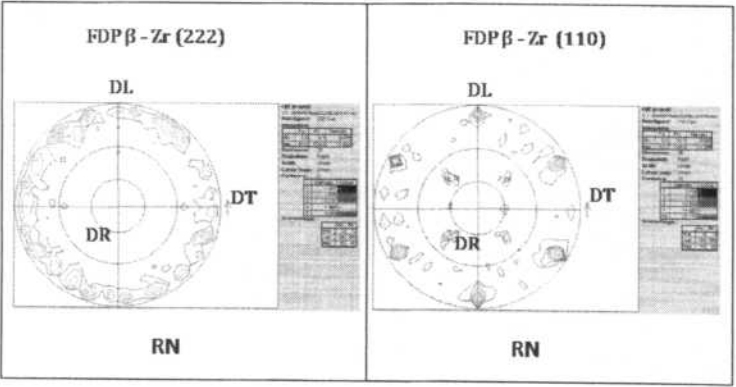


Figura 5.14. Figuras de polos (222) y (110) de la fase β -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 4

RUTA 5 - α -Zr

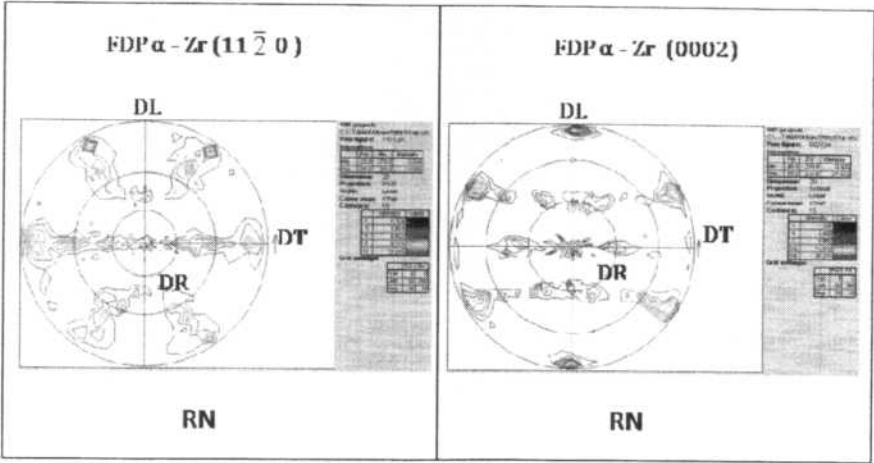


Figura 5.15. Figuras de polos (0002) y (11 $\bar{2}$ 0) de la fase α -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 5

RUTA 5 - β -Zr

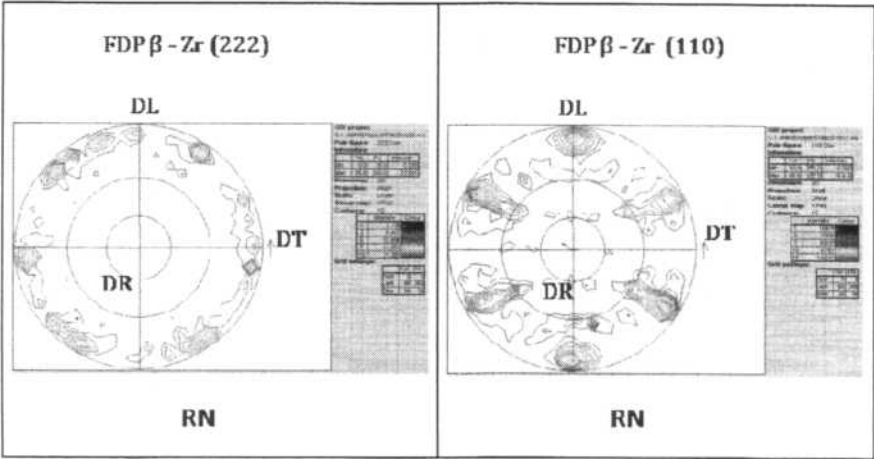


Figura 5.16. Figuras de polos (222) y (110) de la fase β -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 5

En la Ruta 4, comparando las Figuras 5.13 y 5.14 se verifica parcialmente la relación completa de Burgers [11], entre los planos de las fases α -Zr y β -Zr de forma tal que $\{110\}\beta//\{0002\}\alpha$, mientras que en las direcciones de ambas fases no existe una completa similitud, posiblemente atribuible por la presencia de menores componentes de textura de deformación remanentes del laminado.

En la Ruta 5 (Figuras 5.15 y 5.16), como resultado de la transformación de fases $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ desde alta temperatura se obtiene que los máximos refuerzos de textura localizados en las figuras de polos (0002) de la fase α -Zr son similares a los correspondientes a la fase β -Zr verificándose la relación de Burgers entre los planos $\{110\}\beta//\{0002\}\alpha$, mientras que de la comparación de las figuras de polos (11 $\bar{2}$ 0) de la fase α -Zr y la Figuras de polos (222) de la fase β -Zr se verifica también la relación entre las direcciones $\langle 111 \rangle \beta // \langle 11 \bar{2} 0 \rangle \alpha$. La fase β -Zr presenta componentes de textura cúbica $\{100\}\langle 110 \rangle$ y del tipo $\{112\}\langle 110 \rangle$ con las direcciones cristalinas $\langle 110 \rangle$ alineadas con la DL.

5.2.2 Factores de textura de Kearns

De acuerdo al procedimiento de medición de texturas indicado en la sección 4.3.2.a en las distintas secciones RN, TN y LN para las figuras de polos medidas hasta $\Psi \leq 52,5^\circ$, se calcularon los factores de textura de acuerdo a la definición de los factores de Kearns (Sección 4.3.2.b).

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de los factores de textura f_i obtenidos para las distintas rutas en las direcciones principales (i : R , T o L) de la muestra.

Tabla 5.4 Factores de textura de Kearns f_R, f_T, f_L

Ruta	$f_R(^*)$	$f_T(^*)$	$f_L(^*)$
0	0.393	0.566	0.042
1	0.410	0.546	0.043
2	0.472	0.483	0.046
3	0.447	0.470	0.061
4	0.402	0.308	0.290
5	0.328	0.333	0.339
6	0.314	0.311	0.375

(*) Los valores f_R, f_T y f_L presentan en general una incerteza de $\pm 0,02$ [8].

Los valores de factores de textura obtenidos para la Ruta 1 como equivalente a la Ruta 0 del tubo extrudido son prácticamente iguales, con diferencias inferiores al 2%, y se presenta una fracción mayoritaria del 55% de polos basales orientados en la dirección tangencial (DT).

El proceso de deformación por laminado del 30% correspondiente a la Ruta 2, incrementa respecto a la Ruta 1 los factores radiales en un 15% a expensas de una reducción del 11% en la fracción de polos distribuidos en la dirección tangencial, mientras que la componente longitudinal registra un leve incremento del orden del 7%. El valor obtenido para la componente radial ($f_R=0.472$), es similar al obtenido por Kim [12], con un valor de $f_R = 0.480$ pero con una mayor disminución de la componente tangencial $f_T=0.320$ respecto a nuestro caso de la Ruta 2, debido a que Kim modifica la textura inicial del tubo tipo CANDU a partir de un ensayo de deformación del tubo por expansión de un 25% permitiendo la deformación en la dirección tangencial, la cual queda restringida en nuestro caso para la laminación por deformación plana.

Respecto a la Ruta 3 con una deformación del 40% por laminado, se observa también un incremento de la componente radial respecto a la Ruta 1, aunque su valor es menor al observado para la Ruta 2 y en cambio se registra un mayor incremento en la componente longitudinal con una reducción de la componente tangencial del orden del 14%, que no resulta muy significativa comparada con el correspondiente valor obtenido en la Ruta 2. Las diferencias obtenidas en el comportamiento de los factores de textura de las Rutas 2 y 3, podría estar asociado a la reorientación de los polos basales de acuerdo a los mecanismos de deformación actuantes, tal como se observa en la Tabla 5.3 la densidad de dislocaciones del tipo <a> se incrementa en la dirección longitudinal con el incremento del factor f_L , mientras que la disminución en la densidad de dislocaciones de tipo <c> podría relacionarse con la leve disminución del factor f_R .

La ruta 4 obtenida por tratamiento térmico de alta temperatura a 975°C aplicado desde la Ruta 2, presenta un cambio notable en el comportamiento de los factores de textura con un notable incremento en la dirección longitudinal y consecuentemente se obtiene una disminución importante de la fracción de polos basales en la dirección tangencial.

En las Rutas 5 y 6 con tratamiento térmico de 975 °C aplicado directamente desde la Ruta 1 inicial, los factores de textura presentan un comportamiento cercano al caso isótropo ($f_R = f_T = f_L = 0,333$), principalmente para los valores obtenidos para la Ruta 5.

5.3 Microestructura

Las distintas rutas de tratamientos termo-mecánicos (R0 a R6) definidas en el Capítulo 4 inducen cambios morfológicos-microestructurales que se caracterizaron a través de microscopía óptica y electrónica. En la Tabla 5.5 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de los planos LN y TN para cada ruta.

La Ruta 0 presenta la típica microestructura de los tubos de presión estándar (Ver Capítulo 1). Consiste en una estructura bifásica con granos alargados y continuos de la fase α -Zr, en la dirección de laminación, rodeados por la fase metaestable β -Zr. Aunque el tamaño de grano no se midió sistemáticamente, se verificó que estuviera dentro de lo permitido para un tubo de presión ($\sim 0,3$ - $0,4 \mu\text{m}$ para la fase α y $\sim 0,1 \mu\text{m}$ para la fase β), aún sin la etapa de trabajado en frío final del procedimiento de fabricación estándar.

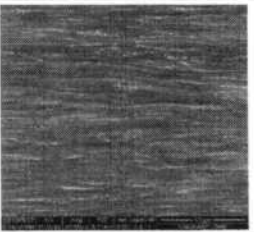
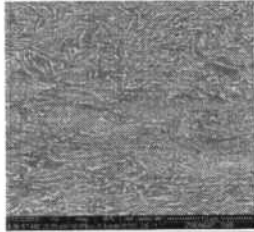
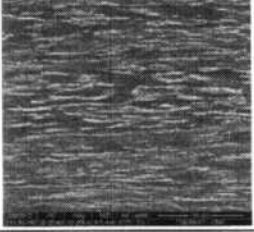
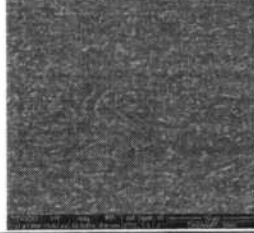
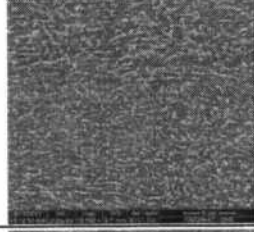
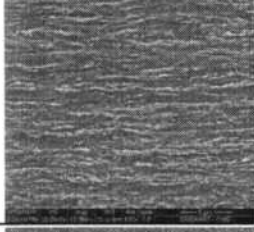
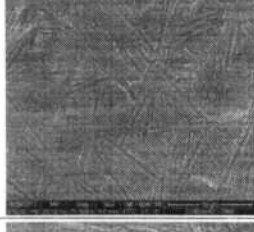
La observación de la Ruta 1 (Ruta 0 + aplanado+ Relevado de Tensiones a 480°C por 2 horas), no presenta un cambio observable morfológicamente con respecto a la Ruta 0 aunque el análisis de la difracción de Rayos X (5.1.1) reveló que hubo un enriquecimiento de Nb en la fase β -Zr. Este enriquecimiento en Nb se corresponde habitualmente con una esferoidización de la fase β -Zr (Ver Capítulo 1) pero no se ha podido observar este efecto a través de estas micrografías; se necesitaría un análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET).

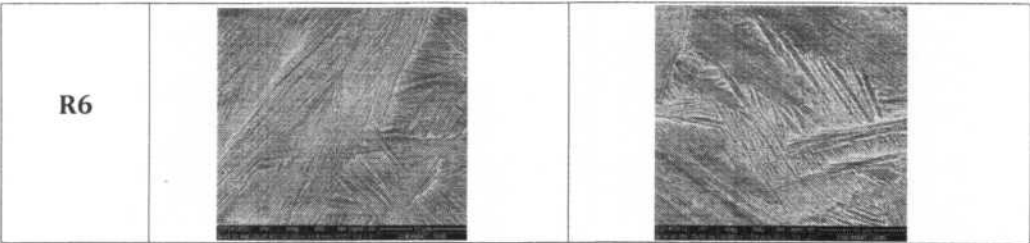
En cuanto a las Rutas 2 y 3, en las cuales se introduce una deformación, del 30% y del 40% respectivamente, tampoco se evidenciaron cambios en la morfología; los granos de la fase α -Zr mantienen su morfología de granos continuos, finos y alargados y la fase β -Zr tampoco parece haber sufrido cambio alguno. Quedaría en una etapa posterior medir por MET el ancho de las fases que deberían disminuir en la dirección de la deformación.

En las Rutas 4, 5 y 6, las muestras fueron tratadas térmicamente a 975°C (campo β) y luego enfriadas de dos maneras diferentes. Las Rutas 4 y 5 se enfriaron al aire y la Ruta 6 por templado en agua. En todos los casos se observan granos equiaxiados grandes ($>200 \mu\text{m}$). (Ver Anexo Capítulo 5, Figuras 5.8.a-d.).

Las enfriadas al aire (R4 y R5) presentan una estructura acicular de tipo Widmanstätten y la enfriada en agua (R6) presenta una estructura de tipo martensita con agujas más finas (α y α'). [23-24].

Tabla 5.5. Micrografías de las Rutas de Deformación en los planos LN y TN

Ruta	Plano LN		Plano TN	
R0				
R1				
R2				
R3				
R4				
R5				



5.4 Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH)

Para la evaluación del efecto de la textura sobre la RDIH se eligieron dos estados de los materiales utilizados, la denominada Ruta 0 que es el material del tubo original y la Ruta 6 que corresponde a un material con transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ (hasta 975°C) con templado. En estos dos estados, la textura, como se observa en la Tabla 5.5, corresponde para la Ruta 0 a la textura estándar de los tubos de presión con la mayoría de los polos basales orientados según la dirección transversal del tubo, y para la Ruta 6 a una distribución más isótropa de los polos basales según las tres direcciones principales de los tubos.

En estos dos materiales para poder realizar los ensayos de RDIH hubo que agregarles hidrógeno ya que el hidrógeno de fabricación de esta aleación era inferior a 5 ppm en peso [13]. Esto fue hecho por el método de carga gaseosa descrito en el Capítulo 4.

Para el material de la Ruta 0 se realizó la carga en una única muestra y luego de la homogeneización fueron mecanizadas las probetas. En cambio para la Ruta 6 primero se cortaron las secciones prismáticas del tubo (sin entalla) y luego se cargaron con hidrógeno y homogeneizaron. En la Tabla 5.6 se muestran las denominaciones de las probetas de cada tubo y su respectiva concentración de hidrógeno. A esta concentración de hidrógeno hay que sumarle hasta 5 ppm que son las que trae el material de la fabricación. Con este valor final de hidrógeno se estimó la temperatura de solubilidad sólida terminal de disolución requerida para los ensayos de RDIH (Ver Capítulo 3), en este caso se utilizaron los resultados de Pan et al. [14].

Tabla 5.6. Detalles de las probetas utilizadas para los ensayos de RDIH

Material	Probeta	Dirección entalla	Hidrógeno agregado (ppm)	Comentario
Ruta 0	N0	Axial	68±1	Probeta de prueba
	N1	Axial	68±1	Ensayo V_p
	N2	Axial	68±1	Ensayo V_p
	N3	Radial	68±1	Ensayo K_{IH}
	N4	Radial	68±1	Ensayo K_{IH}
	N5	Radial	68±1	Sin Ensayar
Ruta 6	N1	Axial	70±3	Sin Ensayar
	N2	-	-	Sin Carga de H
	N3	-	145±2,6	Sin Mecanizar
	N4	Axial	73±2,7	Ensayo K_{IH}
	N5	Radial	72±2,7	Sin Ensayar
	N6	Radial	76±2,7	Sin Ensayar

Ruta 0

Este material es similar al de los tubos de presión estándar en cuanto a la microestructura, morfología y textura. Como le falta la última etapa de trabajado en frío su tensión de fluencia es más baja [15], y como no ha tenido el tratamiento térmico de relevado de tensiones de 400°C durante 24 horas su fase beta presenta menos contenido de Nb y su continuidad se mantiene, esperándose que el coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación sea mayor [16].

Estas dos propiedades (tensión de fluencia y coeficiente de difusión) tienen efectos contrarios sobre la velocidad de RDIH. Por un lado la disminución en la tensión de fluencia disminuye la velocidad [17], y por el otro, la continuidad morfológica de la fase beta

aumenta la velocidad a través de aumentar el coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación [16].

Si bien se ha evaluado que el término del coeficiente de difusión tendría mayor influencia que el término de la tensión de fluencia sobre la velocidad de RDIH [9], en este caso, como luego de la carga de hidrógeno se lo sometió a un tratamiento térmico de 480°C durante 24 hs (Ver Diagrama TTT, Figura 1.4), para homogeneizar el contenido de hidrógeno, el estado de la fase beta (en cuanto a morfología y contenido de Nb) es similar a un tubo de presión estándar y por consiguiente su coeficiente de difusión de hidrógeno también. Entonces, la única diferencia entre este material y un tubo de presión estándar reside en una tensión de fluencia más baja y por lo tanto cabría esperar una velocidad de RDIH un poco más baja.

A continuación se describen los resultados obtenidos en cada probeta:

Probeta N0: Esta probeta se utilizó para poner a punto el ensayo debido a que las probetas fueron diseñadas exclusivamente para este trabajo con el fin de reducir la cantidad de material utilizado. Se determinaron los parámetros del sistema de detección por emisión acústica y se comprobó el funcionamiento de toda la máquina. No se utilizó esta probeta para determinar la velocidad de propagación por RDIH.

Probeta N1: Fue la primera probeta ensayada para la determinación de la velocidad de RDIH. Se le realizaron dos ciclos térmicos, que se ven sobre la superficie de fractura (Figura 5.17) como óxidos de dos colores diferentes. El primero se realizó para lograr una punta aguda de la fisura que asegure las condiciones fractomecánicas del factor de intensidad de tensiones K_I . El segundo ciclo corresponde al ensayo de determinación de la velocidad. El valor inicial de K_I utilizado fue de 16,2 MPa.m^{1/2} y la temperatura del ensayo fue 252°C.

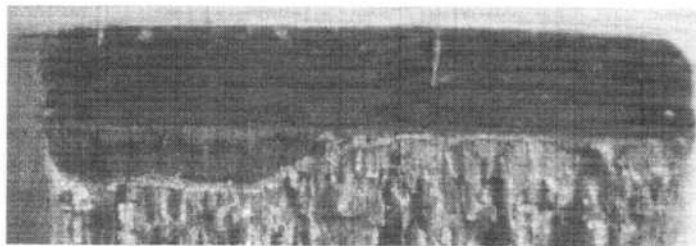


Figura 5.17. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 – N1. La superficie de fractura no es continua en todo el espesor.

De la observación de la superficie de fractura se desprende que las condiciones de carga no fueron homogéneas a lo largo del espesor de la muestra, haciendo que el efecto concentrador actuara más en un extremo de la probeta, dando como resultado que la propagación por RDIH se limite aproximadamente a la mitad del ancho de la probeta. Esta circunstancia modifica las condiciones de carga deseada (deformación plana) haciendo que el resultado de éste ensayo se descarte para la determinación de la velocidad por no cumplir con los requisitos fractomecánicos estándar [18].

Probeta N2: Esta probeta tuvo tres ciclos térmicos como se observa por la coloración de los óxidos de la superficie. El primero, color gris en la foto de la Figura 5.18, se utilizó para lograr las condiciones de fisura aguda. El segundo y tercer ciclo térmico (celeste y marrón respectivamente) fueron hechos para tener dos medidas de la velocidad. Como se observa en la figura, el segundo ciclo no abarcó todo el espesor de la probeta por lo que finalmente no se utilizó como medida de la velocidad. Solamente en el tercer ciclo térmico se midió el avance de la fisura en 9 puntos y se dividió por el tiempo del ensayo, cuyo promedio dio $0,14 \pm 0,04$ mm. El tiempo de ensayo registrado fue de aproximadamente 7000 s, lo que resulta en una velocidad de $2 \cdot 10^{-8}$ m/s.

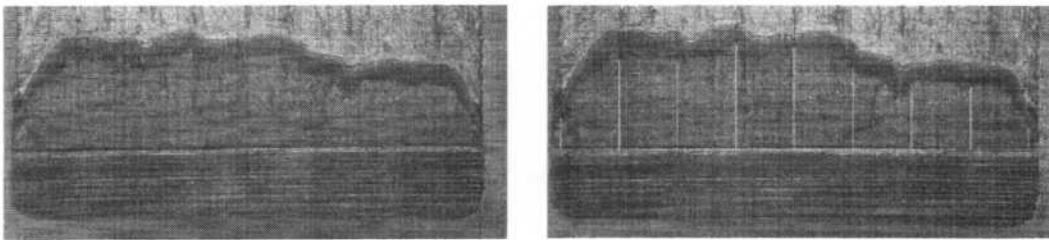


Figura 5.18. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 – N2. Medida de la longitud sobre 9 puntos en la última zona, tercer ciclo térmico.

Este resultado de velocidad ($2 \cdot 10^{-8}$ m/s) es inferior al de los tubos de presión estándar cuya velocidad está entre 4 y $5 \cdot 10^{-8}$ m/s [17], como se esperaba por las condiciones metalúrgicas explicadas anteriormente.

Probeta N3: Esta fue la primera probeta ensayada para determinar el factor K_{IH} ; la temperatura del ensayo fue a 253°C y se comenzó con un valor de K_I de $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Se le realizaron tres ciclos térmicos, el primero para lograr la fisura aguda y los restantes para determinar el valor de K_{IH} . En la Figura 5.19 se muestra la superficie de fractura luego del ensayo donde se observan los colores de los tres ciclos térmicos. La determinación del

valor de K_{IH} no se realizó porque la superficie de fractura no cumple las condiciones fractomecánicas que relaciona el área fracturada y el área sin fracturar [19].



Figura 5.19. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 - N2. Medida. La superficie no cumple los requisitos fractomecánicos.

Probeta N4: Esta probeta tuvo dos ciclos térmicos llegando a la misma temperatura de ensayo de 251°C. Como se muestra en la superficie de fractura de la Figura 5.20 el óxido del primero presenta dos tonos de gris y el segundo dos tonos azulados. La diferencia de color dentro de cada ciclo corresponde a distintos ciclos de carga dentro de cada ciclo térmico.

Cada ciclo de carga siguió el algoritmo de control (Ver Capítulo 4) del ensayo de K_{IH} . Con el objetivo de incrementar la longitud de propagación de la fisura por RDIH, al final del primer ciclo de carga se aplicó otro semejante que hizo avanzar más la fisura. Como los tiempos de cada ciclo aumentan a medida que baja la carga, los tiempos totales de permanencia a la temperatura del ensayo son muy distintos en el caso de dos ciclos de carga sucesivos, lo que hace que el espesor de óxido crecido sea diferente y por ende el color que se observa.

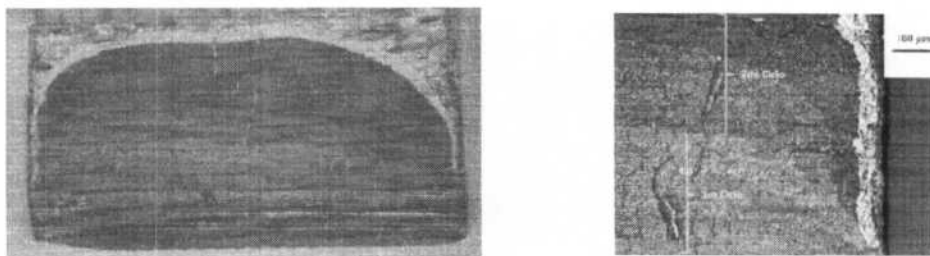


Figura 5.20. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 - N4 y detalle de los ciclos térmicos.

El ensayo fue controlado automáticamente frenándose a las 24 horas de no detectarse ninguna fractura del frente de hidruros a través de las señales de emisión acústica. La

carga final del ensayo fue de 450 g y la longitud total de avance, mostrada en la fractografía de la Figura 5.21 correspondió a $1,48 \pm 0,35$ mm. Con estos datos y la Ec. 4.2 se calculó el K_I final o K_{III} , resultando un valor de $9,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, siendo un valor cercano al de los tubos de presión estándar [17].

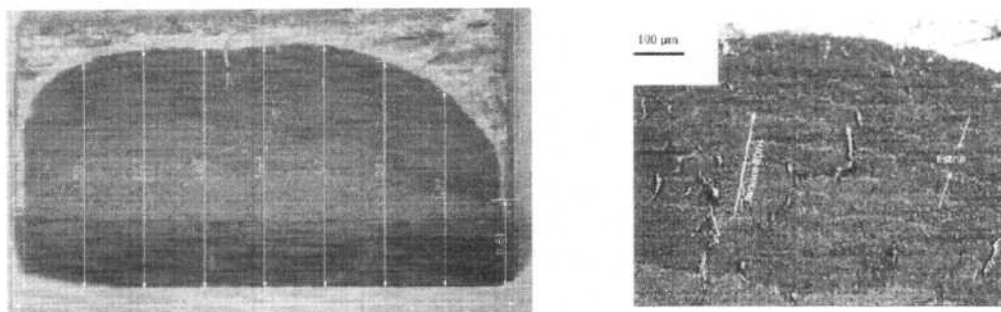


Figura 5.21. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 – N4. Medida de la longitud sobre 9 puntos. Detalle de las estrías sobre la superficie de fractura.

Además, sobre esta superficie de fractura se observaron estrías perpendiculares a la dirección de avance de la fisura, ver Figura 5.21. Las estrías son un fenómeno conocido de la RDIH y se deben al arresto dúctil de la matriz luego de la fractura de un frente de hidruro [20]. Un promedio de las estrías medidas sobre la superficie de fractura dio como resultado una longitud de $60 \mu\text{m}$ cada una. A partir de un modelo teórico [21], que calcula la longitud de dichas estrías en función de parámetros metalúrgicos y de ensayo se puede estimar la tensión de fluencia del material a la temperatura del ensayo. La extrapolación a otro rango de temperaturas se hace usando la tendencia habitual encontrada para este tipo de aleación [22]. La estimación calculada para la tensión de fluencia del material de partida (luego del tratamiento térmico de homogeneización de hidruros) se expresa en la Ec. 5.2 en MPa con la temperatura T expresada en K.

$$\sigma_y = 735 - 1,02T \quad \text{Ec. (5.2)}$$

Este resultado concuerda con lo esperado para un tubo sin la última etapa de trabajado en frío, donde la tensión de fluencia aumenta, y sirve como punto de partida para correlacionar las tensiones de fluencia conocidas con las mediciones de microdureza.

Ruta 6

El otro material ensayado para la determinación de la susceptibilidad a la RDIH en función de la textura fue el material de la Ruta 6, que se obtuvo luego de un calentamiento hasta 975°C (campo beta) y luego templado en agua. La textura lograda presenta una distribución aproximadamente isótropa según las direcciones principales de un tubo (Ver Tabla 5.4). Esta textura, a diferencia de la original Ruta 0 con la mayoría de polos orientados en la dirección tangencial, presenta un incremento de polos en la dirección radial que sería beneficioso para atenuar la ocurrencia de la RDIH según se vió en el capítulo 3.

A los efectos de evaluar la susceptibilidad a la RDIH deben evaluarse, además de la textura, la microestructura y las propiedades mecánicas. Lo que se observa metalográficamente son granos equiaxiados (Ver Figuras A5.8.c y d) con una microestructura martensítica de tipo aguja. Para este tipo de microestructura no hay mediciones publicadas de RDIH ni de alguna de las variables principales como el coeficiente de difusión del hidrógeno en la aleación.

El ensayo que se realizó de este material fue con la probeta N4. Se comenzó en condiciones similares a los ensayos para el material de la Ruta 0, temperatura 245°C, plano de propagación Radial-Longitudinal y K_I inicial de aproximadamente 15 MPa.m^{1/2} en el instante posterior a la fractura del primer hidruro (entalla aguda). La primera señal detectada ocurrió a las 65,9 horas de iniciado el ensayo, en este momento las condiciones de entalla aguda comienzan a ser válidas. Luego de esta señal pasaron 26,2 horas sin señal (2,2 horas más que lo estipulado para determinar el factor K_{IH}). Al interrumpirse el ensayo se enfrió y se observó metalográficamente las superficies externas de la probeta como se muestra en la Figura 5.22. Se encontró que un hidruro había precipitado y fracturado en la punta de la entalla y que en la zona de acción del campo de tensiones de la fisura hay hidruros que se han reorientado.

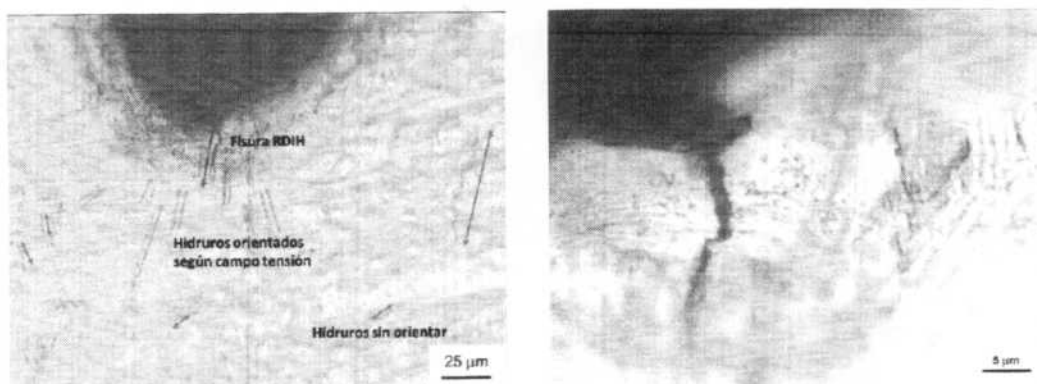


Figura 5.22. Micrografía de la entalla de la probeta R6-N4, con hidruro precipitado y fracturado en la punta.

Este resultado es parcial y no permite calcular un valor de K_{IH} sin observar la superficie de fractura. Sin embargo, suponiendo que las condiciones fractomecánicas en la fisura que avanza cumplen los requisitos del ensayo, con el tiempo de ensayo transcurrido (26,2 horas) se habría determinado que el valor de K_I del orden de $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ es inferior al valor de K_{IH} del material. Es decir que el valor de K_{IH} sería superior a $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, superando ampliamente el valor estipulado en un tubo de presión estándar que se requiere sea mayor a $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, y similar al obtenido por Kim [12] para un tubo con la textura radial aumentada.

Para evaluar correctamente esta hipótesis habría que continuar con el ensayo en otras condiciones de carga hasta alcanzar un valor de K_{IH} que cumpla con las condiciones fractomecánicas de la superficie de fractura. Los resultados de estos ensayos no están disponibles para presentarlos en este trabajo por cuestiones de tiempo, aunque se sigue ensayando al material.

De los resultados parciales obtenidos se puede inferir que la textura y/o condiciones metalúrgicas retardan la aparición de hidruros precipitados. La explicación del efecto de la textura es la que se dio en el Capítulo 3, relacionada con el aumento de los polos basales con el eje c en la dirección radial que no es favorable para la RDIH.

Desde el punto de vista metalúrgico la microestructura presente no ha sido caracterizada en función de las variables que afectan directamente a la RDIH como la difusión y la solubilidad sólida terminal del hidrógeno. Podría esperarse que la difusión del hidrógeno fuera más lenta que en las morfologías de un tubo estándar, por no contar con los caminos rápidos de difusión de hidrógeno que aporta la continuidad de la fase beta. Esto llevaría a

una menor velocidad de propagación de fisuras por el mecanismo de RDIH. Estas hipótesis deberán ser verificadas, y deberá evaluarse el efecto relativo del cambio observado en la RDIH por efecto del cambio de la textura y el efecto por el cambio microestructural.

A modo de resumen se presentan en la Tabla 5.7 los resultados obtenidos hasta el momento con respecto a los ensayos de RDIH en los materiales de la Ruta 0 y de la Ruta 6.

Tabla 5.7. Resumen de las probetas ensayadas en RDIH

Material	Probeta	Dirección entalla	Ensayo	Temp. (°C)	Resultado
Ruta 0	N0	Axial	Prueba	251	Satisfactorio
	N1	Axial	V_p	252	Superficie de fractura no válida
	N2	Axial	V_p	253	2.10^{-8} m/s
	N3	Radial	K_{IH}	253	Superficie de fractura no válida
	N4	Radial	K_{IH}	251	$9,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$
	N5	Radial	Sin Ensayar	-	
Ruta 6	N1	Axial	Sin Ensayar	-	-
	N2	-	-	-	-
	N3	-	-	-	-
	N4	Axial	K_{IH}	245	Precipitación y Fractura con $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$ tiempo mayor a 24 horas
	N5	Radial	Sin Ensayar	-	-
	N6	Radial	Sin Ensayar	-	-

REFERENCIAS DEL CAPITULO 5

TABLAS DEL CAPÍTULO 5

Tabla 5.1. Valores $2\theta_{hkl}$ y d_{hkl} obtenidos de los diagramas de difracción RX (sección RN) para las Rutas 0 y 1

Tabla 5.2. Posiciones 2θ y ancho del pico altura mitad (FWHM) en los planos basales (0002) de α -Zr para las distintas rutas y secciones de las muestras

Tabla 5.3. Densidad de dislocaciones y microdureza Vickers obtenida para las distintas rutas y direcciones RN, TN, LN

Tabla 5.4. Factores de textura de Kearns f_R , f_T , f_L

Tabla 5.5. Micrografías de las Rutas de Deformación en los planos LN y TN

Tabla 5.6. Detalles de las probetas utilizadas para los ensayos de RDIH

Tabla 5.7. Resumen de las probetas ensayadas en RDIH

FIGURAS DEL CAPÍTULO 5

Figura 5.1. Diagrama de difracción del Tubo de presión Zr-2.5Nb extrudido (Ruta 0) (RN)

Figura 5.2. Comparación de diagramas de difracción correspondientes a las rutas R0 y R1 (sección RN)

Figura 5.3. Diagramas correspondientes a las rutas (a) R1, (b) R2 y (c) R3 para la sección RN

Figura 5.4. Diagramas correspondientes a las rutas (a) R4, (b) R5 y (c) R6 para la sección RN

Figura 5.5. Diagrama correspondientes a la ruta R6 (plano LN) con hidrógeno (~75 ppm). Figura superior barrido completo, Figura inferior detalle de los hidruros.

Figura 5.6. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 0

Figura 5.7. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 1

Figura 5.8. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 2

Figura 5.9. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN,TN y LN correspondientes a la Ruta 3

Figura 5.10. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 4

Figura 5.11. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN, TN y LN correspondientes a la Ruta 5

Figura 5.12. Figuras de polos (0002) de la fase α -Zr para las secciones RN,TN y LN correspondientes a la Ruta 6

Figura 5.13. Figuras de polos (0002) y (11-20) de la fase α -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 4

Figura 5.14. Figuras de polos (222) y (110) de la fase β -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 4

Figura 5.15. Figuras de polos (0002) y (11-20) de la fase α -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 5

Figura 5.16. Figuras de polos (222) y (110) de la fase β -Zr para la sección RN correspondiente a la Ruta 5

Figura 5.17. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0. N1. La superficie de fractura no es continua en todo el espesor.

Figura 5.18. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0. N2. Medida de la longitud sobre 9 puntos en la última zona, tercer ciclo térmico.

Figura 5.19. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 - N2. La superficie no cumple los requisitos fractomecánicos.

Figura 5.20. Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 - N4 y detalle de los ciclos térmicos.

Figura 5.21 Superficie de Fractura de la probeta Ruta 0 - N4. Medida de la longitud sobre 9 puntos. Detalle de las estrías sobre la superficie de fractura.

Figura 5.22. Micrografía de la entalla de la probeta R6-N4, con hidruro precipitado y fracturado en la punta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPITULO 5

- [1] Aldridge, S.A., Cheadle, B.A., "Age hardening of Zr-2,5%Nb slowly cooled from the (α + β) phase field", *Journal of Nuclear Materials* 42 (1972) pp. 32-42.
- [2] F.Xu. "Lattice strain and texture evolution during room temperature deformation Zircaloy-2". Tesis Doctoral, Department of Mechanical and Materials Engineering, Canada, 2007,p.284.
- [3] W.Kraus, G.Nolze. PowderCell for WINDOWS, version 2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000, Germany.
- [4] P.Villars. Pearson's handbook of Crystallographic data for intermetallic Phases, 2nd Edition ASM (1991), p.5366
- [5] G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G. J. Cuello, J. Campo, "Structural properties and high-temperature reactions of the metastable Ω phase in Zr-Nb alloys", *Journal of Nuclear Materials*, 341 (2005) pp. 1-11.
- [6] M. Griffiths, J.E. Winegar, A. Buyers, "The Transformation Behavior of the Beta-Phase in Zr-2.5Nb Pressure Tubes", *Journal of Nuclear Materials* (2007),doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.09.007>.
- [7] Guillermet *Journal Alloys Compounds* 299 (200) 183-188.
- [8] Holt, R. A. – Aldridge, S. A. – "Effect of Extrusion Variables on Crystallographic Texture of Zr-2.5 wt% Nb" –*Journal Nuclear Materials* 135 – (1985) – pp. 246-259.
- [9] Mieza J. I., Vigna G. L., Domizzi G - "Evaluation of variables affecting crack propagation by Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb with different heat treatments" – *Journal of Nuclear Materials* – Volume 411, Issues 1-3, April 2011, pp. 150-159.
- [10] E.Tenkhoﬀ. The development of deformation texture in zirconium during rolling in sequential passes. *Metallurgical Transactions A*, vol.9 (1978) 1401-1412.
- [11] M.R. Daymond, R.A. Holt. "Texture Inheritance and variant selection through an hcp-bcc-hcp phase transformation". *Acta Materialia* 58 (2010) 4053-4066.
- [12] S.S.Kim, Y.S.Kim. " K_{IH} radial textured Zr-2.5%Nb pressure tube". *Journal of Nuclear Materials* 279 (2000) pp.256-292.
- [13] Coleman, C. E. – Comunicación personal – Informe sobre composición química - AECL

- [14] Z.I. Pan, I. G. Ritchie y M. P. Puls, "The Terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys", J. Nucl. Materials 228 (1996) pp 227-237.
- [15] Cheadle, B. A. - "The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys" - AECL - CRNL 1208 - 1974.
- [16] B.C. Skinner, R. Dutton, in: N.R. Moody, A. Thompson (Eds.), "Hydrogen Diffusivity in α - β Zirconium alloys and its role in Delayed Hydride Cracking, Hydrogen Effects on Material Behavior", The Minerals, Metals and Materials Society, Pennsylvania, (1990) pp 73-83.
- [17] IAEA TECDOC 1410, Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors, Final report of a coordinated research project, 1998-2002, October 2004.
- [18] IT-CNEAMAT_HID-03 Rev.5 - Domizzi et al.: "Delayed Hydride Cracking Velocity Measumerent" - Unidad Actividad Materiales - CAC - CNEA - 02/06/2010
- [19] IT-CNEAMAT_HID-04 Rev.4 - Domizzi et al. : "Measurement Of The Threshold Of Stress Intensity Factor (K_{IH})" - Unidad Actividad Materiales - CAC - CNEA - 01/12/2010
- [20] G.K. Shek, M.T. Jovanovic, H. Seahra, Y. Ma, D. Li, R.L. Eadie, "Hydride morphology and striation formation during delayed hydride cracking in Zr-2.5% Nb", Journal of Nuclear Materials 231 (1996) pp. 221-230.
- [21] A. A. Shmakov, D. Yan., R. L. Eadie, "A theoretical and experimental study of hydrides in zirconium alloys", Metal Science and Heat Treatment 48 N°3 (2006) pp. 146-149.
- [22] M. P.Puls, "Effects of Crack Tip Stress States and Hydride-Matrix Interaction Stresses on Delayed Hydride Cracking", Metallurgical Transactions A Vol 21A (1990) 2905-2917.
- [23] C. D. Williams and R. W. Gilbert "Tempered structures of a Zr-2.5 wt%. Nb alloy"- Journal of Nuclear Materials 18 (1966) 161-166.
- [24] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay - Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium alloys- North Holland - p. 808)

CONCLUSIONES

Se logró modificar la textura inicial de un tubo de presión extrudido, caracterizado por una componente de textura mayoritaria en la dirección tangencial, mediante tratamientos termo-mecánicos.

Se diseñaron seis rutas de tratamientos termo-mecánicos (R0 a R6), siendo R0 el tubo original extrudido. Se demostró que un aplanado y posterior relevado de tensiones (Ruta 1, R1) no modificó apreciablemente las características originales del tubo en cuanto a microestructura, dislocaciones y textura. Se utilizó dicha ruta R1 como punto de partida para la comparación del efecto de los distintos tratamientos.

En las rutas R3 y R4 deformadas 30 y 40% respectivamente, por laminación en frío, respecto de R1 se incrementó la componente radial del factor de Kearns a expensas de la dirección tangencial, aunque la componente tangencial solo disminuyó hasta un 14% promedio. El incremento del factor de textura radial tendría un efecto positivo para limitar el daño producido por la rotura diferida inducida por hidruros.

En general, las rutas con tratamientos térmicos aplicados de alta temperatura (R4, R5 y R6) presentaron una evolución de la textura cristalográfica asociada con la transformación de fases $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ del Zr; verificándose además la relación de Burgers entre los planos y las direcciones de las fases α -Zr (hcp) y β -Zr (bcc). Esto produjo una redistribución en la orientación de los polos basales muy marcada, con un cambio notable de refuerzos de textura hacia la dirección longitudinal; resultando una textura con la fracción de polos basales distribuidos en forma aproximadamente isótropa en las 3 direcciones principales de la muestra. Se espera que el comportamiento isótropo de la textura sea favorable para disminuir los efectos del crecimiento por irradiación y por creep térmico. En los casos R5 y R6 con el tratamiento térmico aplicado directamente desde la ruta inicial R1 se eliminó el efecto memoria de la textura de deformación del tubo original extrudido.

Desde el punto de vista de la rotura diferida inducida por hidruros se caracterizó el material de partida R0, midiendo la velocidad de propagación y el valor umbral de intensidad de tensiones K_{IH} . Se verificó que los valores obtenidos concuerdan con los publicados en la literatura para materiales similares. Además, se estudió el material R6, con una microestructura de tipo martensítica y una textura con los factores de Kearns semejantes en las tres direcciones. Para confirmar esta hipótesis resta evaluar el efecto de

la nueva microestructura, de la que no existen referencias bibliográficas hasta el momento, sobre el factor K_{IH} .

Se hicieron caracterizaciones complementarias de dislocaciones y microdureza para todas las rutas que resultan consistentes con los tratamientos aplicados.

TRABAJO FUTURO

En función de los resultados obtenidos se plantea a futuro ampliar las opciones en las rutas de los procesos termo-mecánicos, analizando fundamentalmente los tratamientos térmicos, dado que a partir de los mismos se logró un cambio muy notable en la textura de los tubos de presión comparado con los procesos de deformación plástica por laminado.

Por un lado se propone analizar la posibilidad de controlar distintos parámetros; velocidad calentamiento y enfriamiento, ciclos térmicos, temperaturas intermedias y tratamientos de recocido finales. Por otra parte, el efecto sobre la textura al intercalar tratamientos térmicos entre los procesos de laminación.

Para completar la caracterización de las rutas se propone la realización de ensayos mecánicos similares a los utilizados en la fabricación industrial de los tubos de presión.

Desde el punto de vista la rotura diferida inducida por hidruros se deberá analizar con más detalle el efecto de la microestructura sobre el tipo de hidruro precipitado y su plano de hábito, así como el ensayar muestras con texturas *a priori* desfavorables para que el proceso de rotura diferida (textura mayormente radial).

Se pueden plantear además, para una etapa de estudio más lejana, la posibilidad de ensayos de creep y de irradiación con materiales de distintas rutas.

Finalmente realizar experiencias en tubos de presión fabricados con los procedimientos estándar de la industria.

PRESENTACIONES A CONGRESOS

Lupori, T - Mieza, J. I. - Mingolo, N. - **“Estudio de propiedades estructurales en tubos de presión de Zr-2.5Nb sometidos a tratamientos termo-mecánicos”** - XXXIX Reunión Anual de AATN, Buenos Aires, 03 al 07 de Diciembre de 2012. **Presentado.**

Lupori, T. - Domizzi, G. - Mieza, J. I. - Mingolo, N. - **“Modificación de la Textura en Tubos de presión de Zr-2,5Nb mediante tratamientos termo-mecánicos. Efectos sobre la Rotura Diferida Inducida por hidruros”** - 13 Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013 – Misiones. **Resumen aceptado.**

ANEXOS

ANEXOS CAPITULO 2

Figura A2.1

N: normal a la superficie de la muestra.

n: normal a la familia de planos difractantes (hkl).

ψ : ángulo entre N y n.

N: normal a la superficie de la muestra.

n: normal a la familia de planos difractantes (hkl).

ψ : ángulo entre N y n.

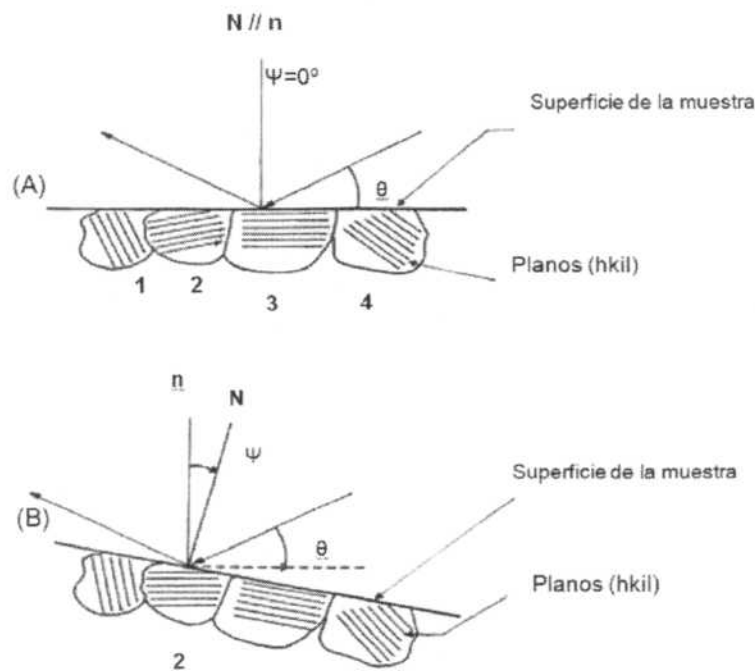


Figura A2.1. Difracción de rayos X en un policristal para distintas orientaciones de la muestra.

(A) el grano 3 posee una familia de planos que contribuye a la difracción; no ocurre lo mismo con los granos 1, 2 y 4.

(B) al rotar la muestra un ángulo ψ el grano que contribuye ahora a la difracción es el número 2.

Figura A2.2

Representación de la figura de polos en el sistema muestra (DL, DT, DN)

ψ : radio de cada círculo y representa al ángulo entre DN a la muestra y la normal al plano difractante.

ϕ : cada círculo completo y representa la rotación de la muestra alrededor de su normal.

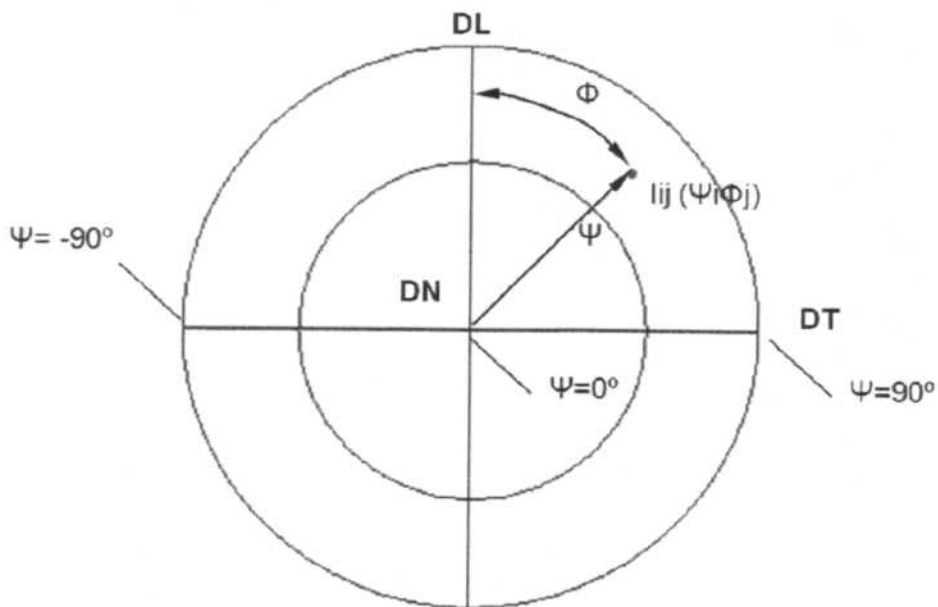


Figura A2.2. Representación básica de una figura de polos.

Figura A2.3

Transformación de coordenadas angulares en la figura de polos

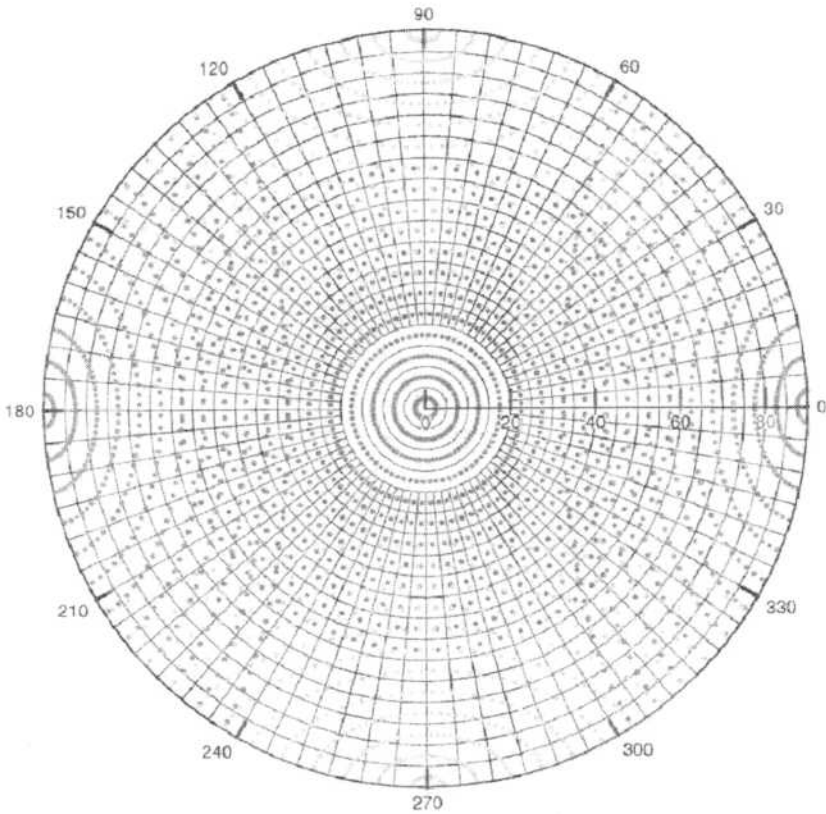


Figura A2.3. Proyección polar y grilla ($\Delta\Psi,\Delta\Phi$) utilizada para la transformación de coordenadas angulares en las medidas de figuras de polos en el caso radial (azul), transversal (rojo) y longitudinal (celeste)

ANEXO CAPITULO 4

Preparación de muestras

Se realizan cortes del tubo o la placa en las siguientes secciones (Figura A.4.1):

En la geometría tubular: RN: dirección normal radial, LN: dirección normal longitudinal, TN: dirección normal transversal

En la geometría de placa: NN o RN: dirección normal, LN: dirección normal longitudinal

TN: dirección normal transversal

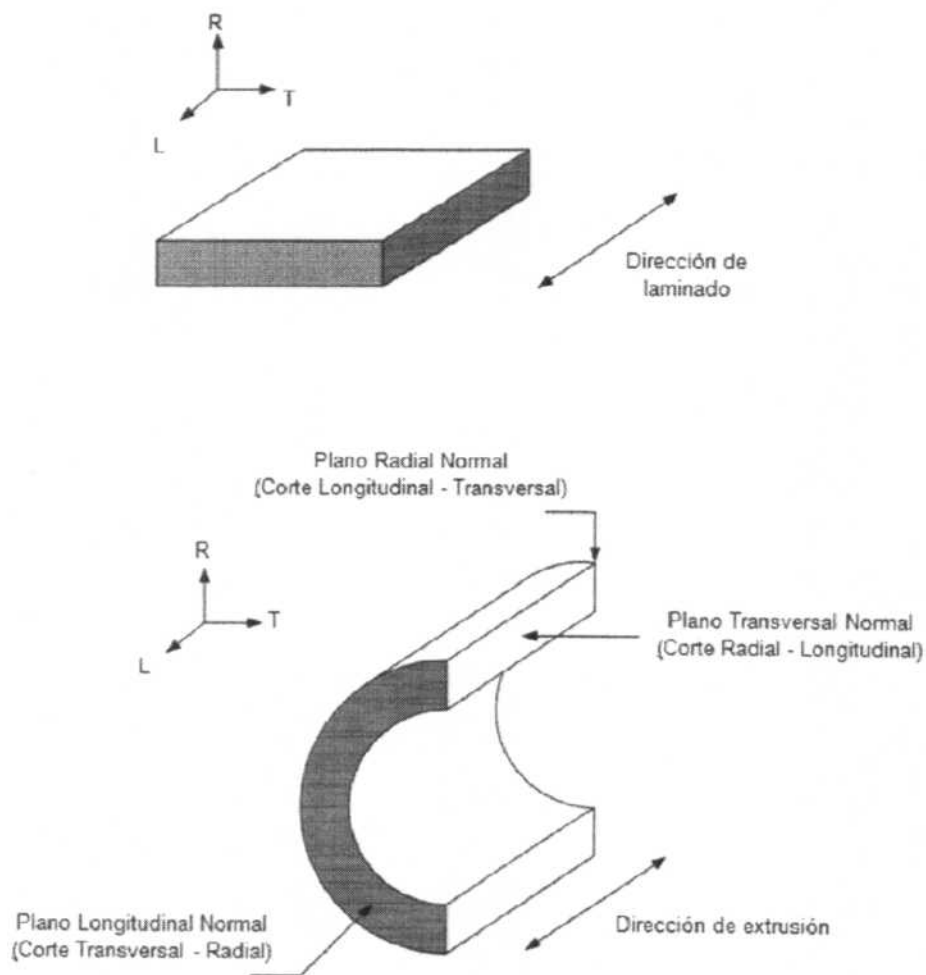


Figura A4.1 - Sistema de coordenadas y secciones de los cortes para tubos y placas

Entre cada operación se debe lavar la muestra con alcohol etílico y una vez seca se verifica el grado de avance del pulido.

- Luego se procede a pulir la muestra mediante una solución, para remover aproximadamente 0.025mm de la capa superficial deformada por el pulido mecánico.

Este ataque químico se aplicará mediante un hisopo, realizando movimientos circulares amplios sobre toda la superficie de la muestra, durante 30 a 45s, hasta eliminar todas las marcas del pulido mecánico. Para la aleación Zr-2.5% Nb se utiliza como reactivo químico la solución de: 45 partes Ácido láctico, 45 partes Ácido nítrico, 6-8 partes Ácido fluorídrico (48%).

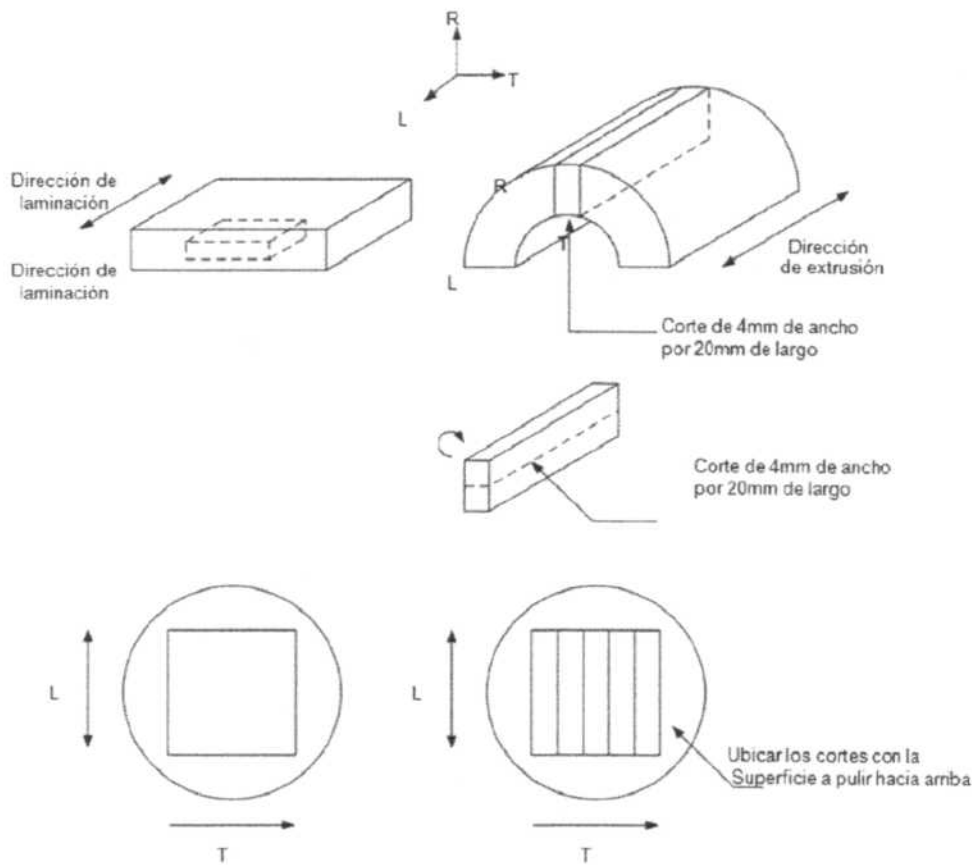


Figura A4.2. Diagrama de corte para secciones radiales o normales

Corte

Se utiliza una cortadora metalográfica marca Struers con disco de diamante (*metal bond*, diámetro 152,4mm, espesor 0,508mm, mandril 12,7mm) con velocidad de giro 1900rpm y velocidad de avance 0,05mm/s. con el disco de corte adecuado al material a trabajar. Se deben realizar cortes de espesor delgado (aproximadamente 2mm) de manera de obtener una superficie de muestra, de 20mm de lado.

Para la geometría tubular se realizarán cortes para exponer los planos normal radial, normal logitudinal y normal transversal. Para la geometría plana se realizarán cortes para exponer los planos normal, normal logitudinal y normal transversal.

Inclusión

Una vez finalizados los cortes necesarios se procede a:

- Repasar los bordes de todas las secciones obtenidas para lograr un acabado regular.
- Disponer los cortes obtenidos, con la orientación necesaria en cada caso, sobre una superficie plana (ej. vidrio).
- Pegar los diferentes cortes, de manera que no haya espacios entre los mismos. Se puede utilizar pegamento tipo cianoacrilato, observar que el mismo no escurra hacia la superficie de referencia.
- Ubicar una sección de caño de PVC de 1cm de alto, a modo de molde y agregar el material de inclusión. Se aconseja incluir una etiqueta con el nombre de la muestra, para su correcta identificación (Figuras A.4.2-3-4)

Pulido

Cuando el material de inclusión se encuentre curado pulir la muestra con papeles de carburo de silicio de granulometría 220, 320, 400 y 600 consecutivamente.

El pulido de cada paso debe remover las líneas de desbaste ocasionadas por el papel utilizado en el paso previo, para ello se rota la muestra 90° al pasar de granulometría de papel.

- Terminar la forma de la muestra, de manera que el espesor de la inclusión no supere los 4mm, para esto se puede utilizar un desbaste con papel 220 sobre la cara posterior (superficie de apoyo), prestar atención al paralelismo de las caras.

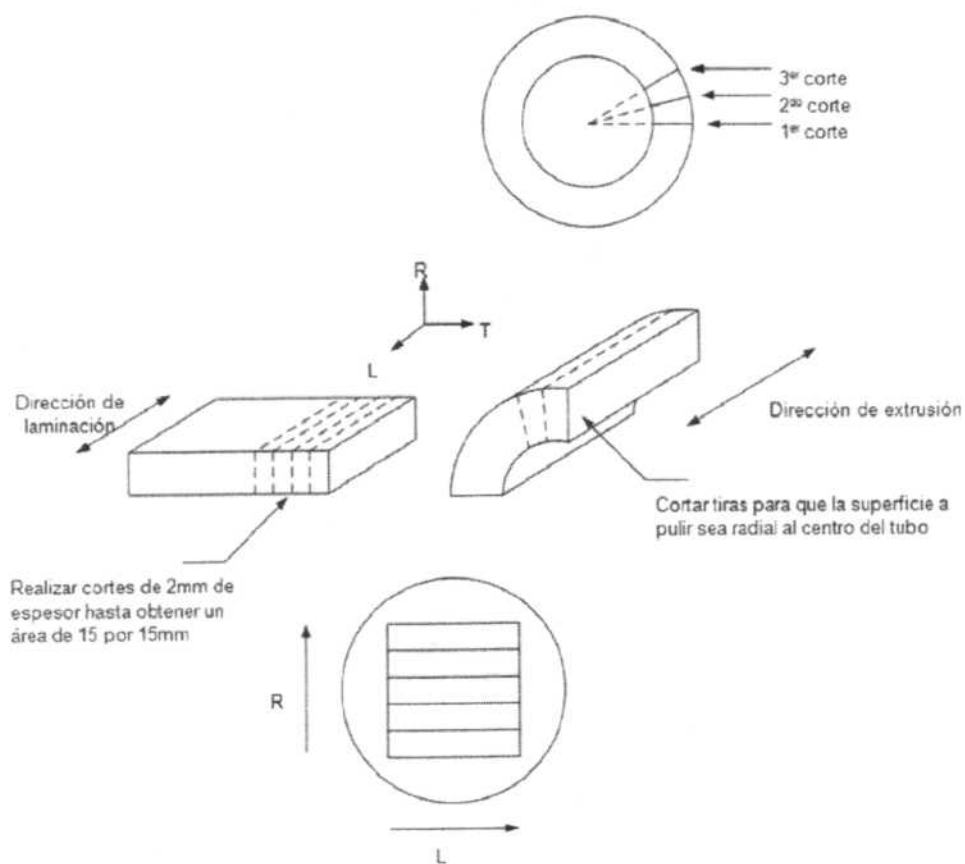


Figura A4.3. Diagrama de corte para secciones normal transversal

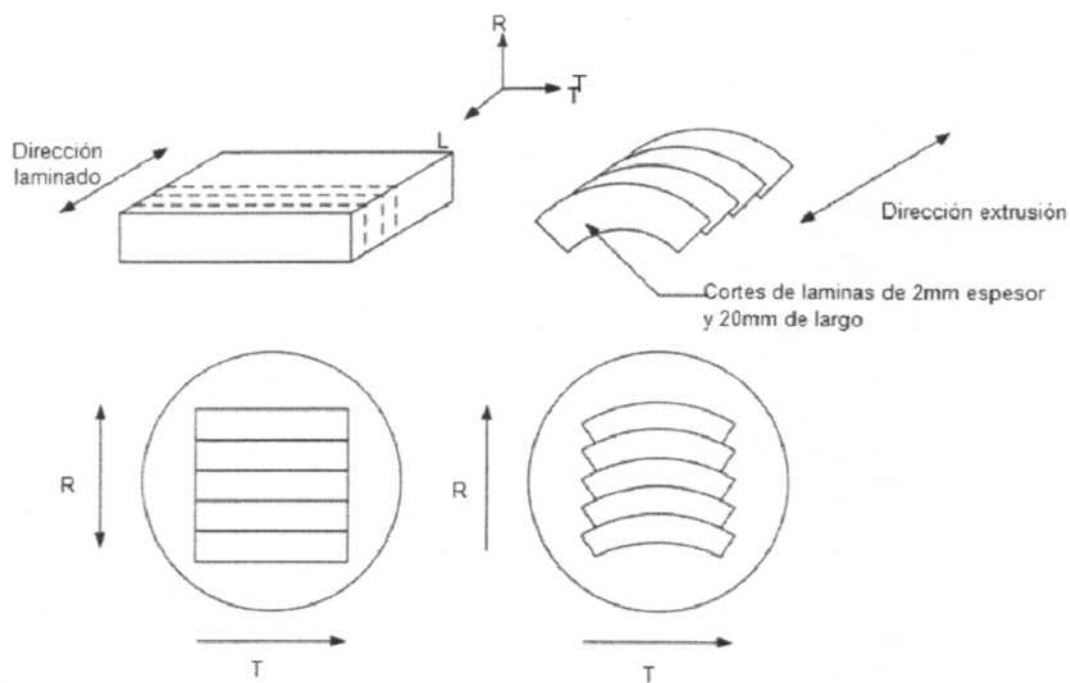


Figura A4.4. Diagrama de corte para las secciones longitudinales

ANEXO CAPITULO 5

Anexo A5.1

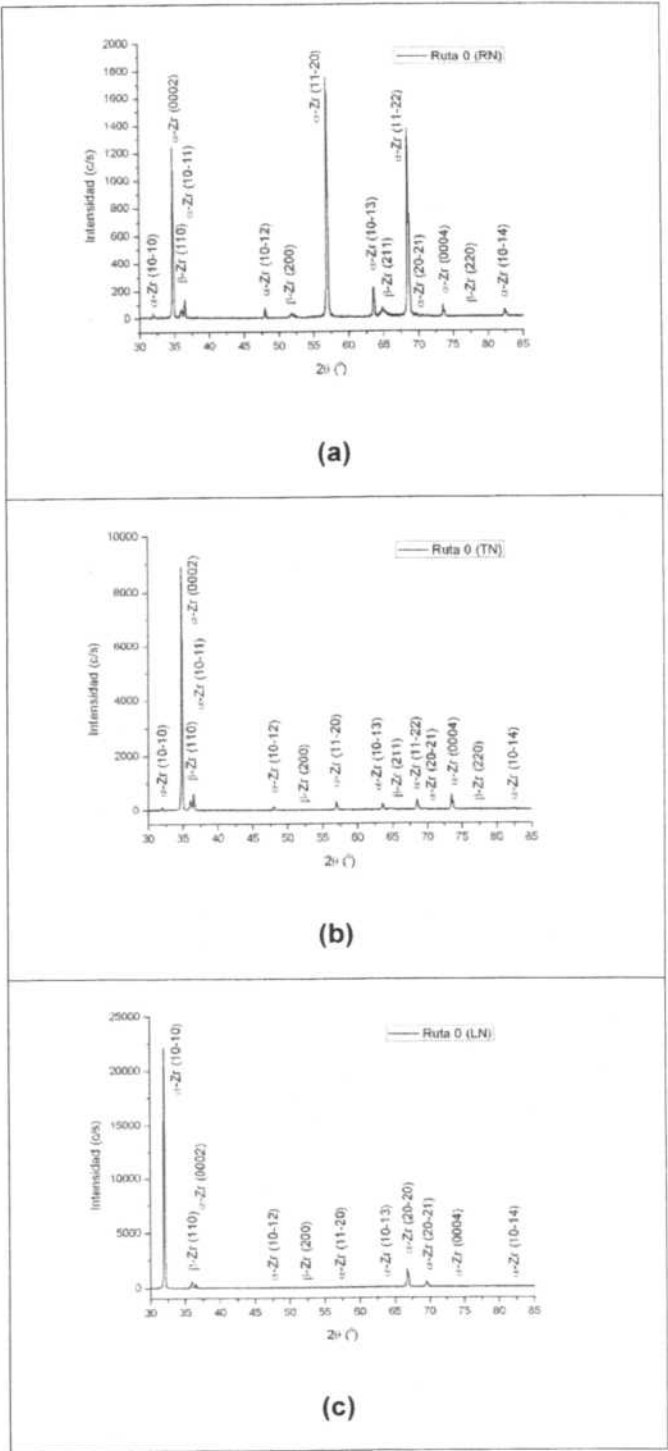


Figura A5.1. Diagramas correspondientes a la ruta R0 para las secciones (a) RN, (b) TN y (c) LN

Anexo A5.2

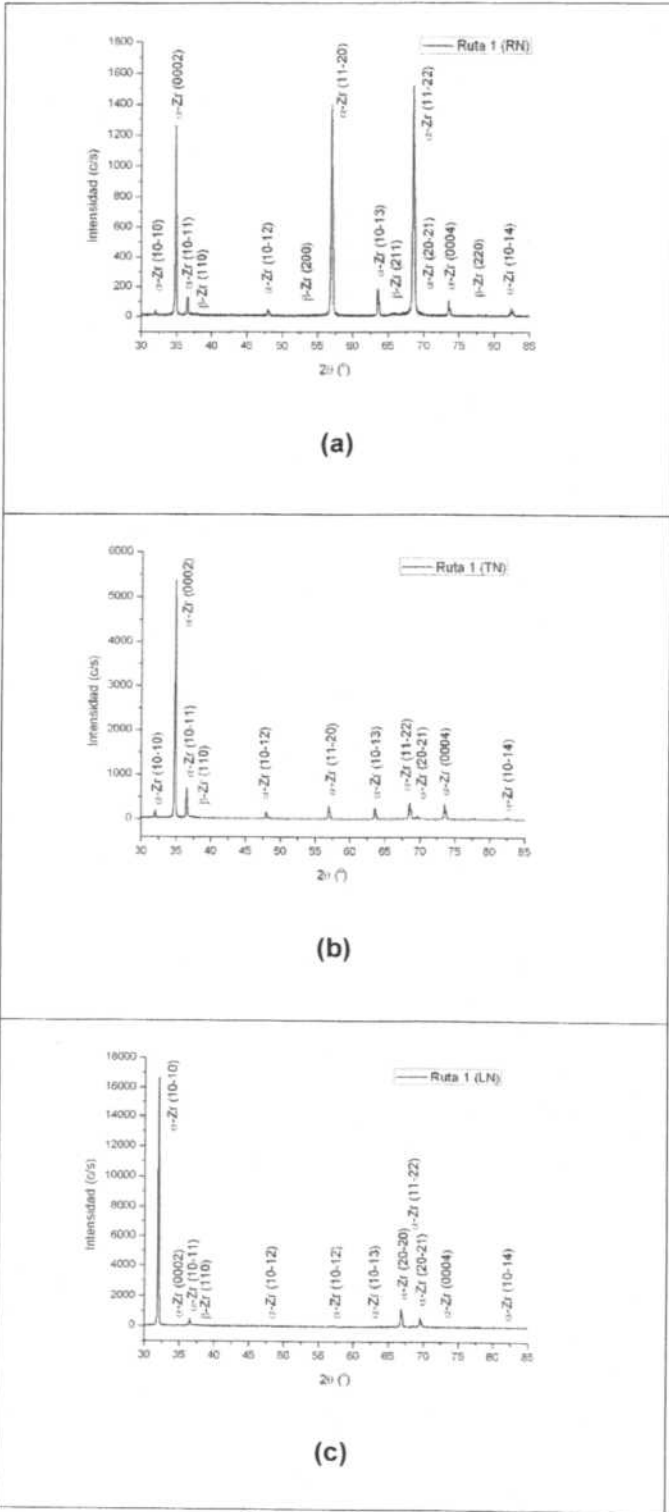


Figura A5.2. Diagramas correspondientes a la ruta R1 para las secciones (a) RN, (b) TN y (c) LN

Anexo A5.3

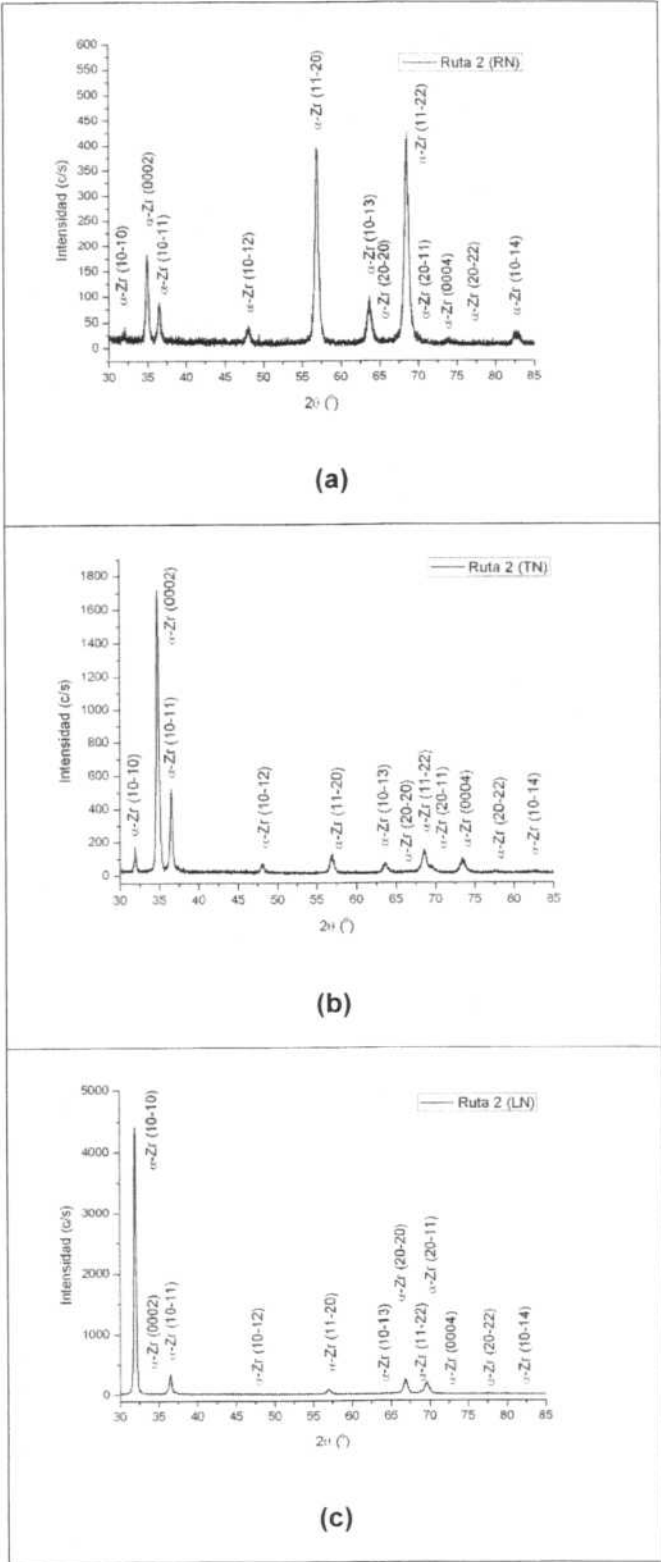


Figura A5.3. Diagramas correspondientes a la ruta R2 para las secciones (a) RN, (b) TN y (c) LN

Anexo A5.4

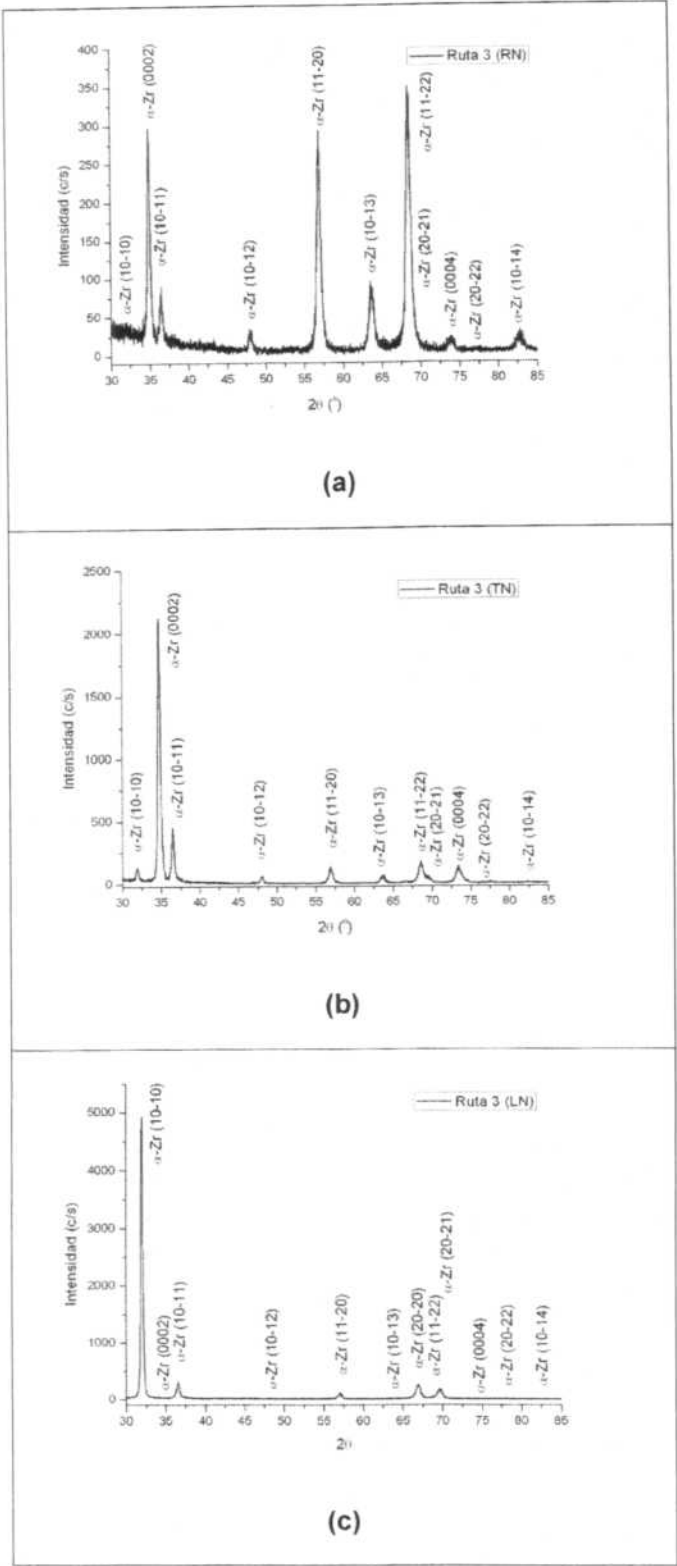


Figura A5.4. Diagramas correspondientes a la ruta R3 para las secciones (a) RN, (b) TN y (c) LN

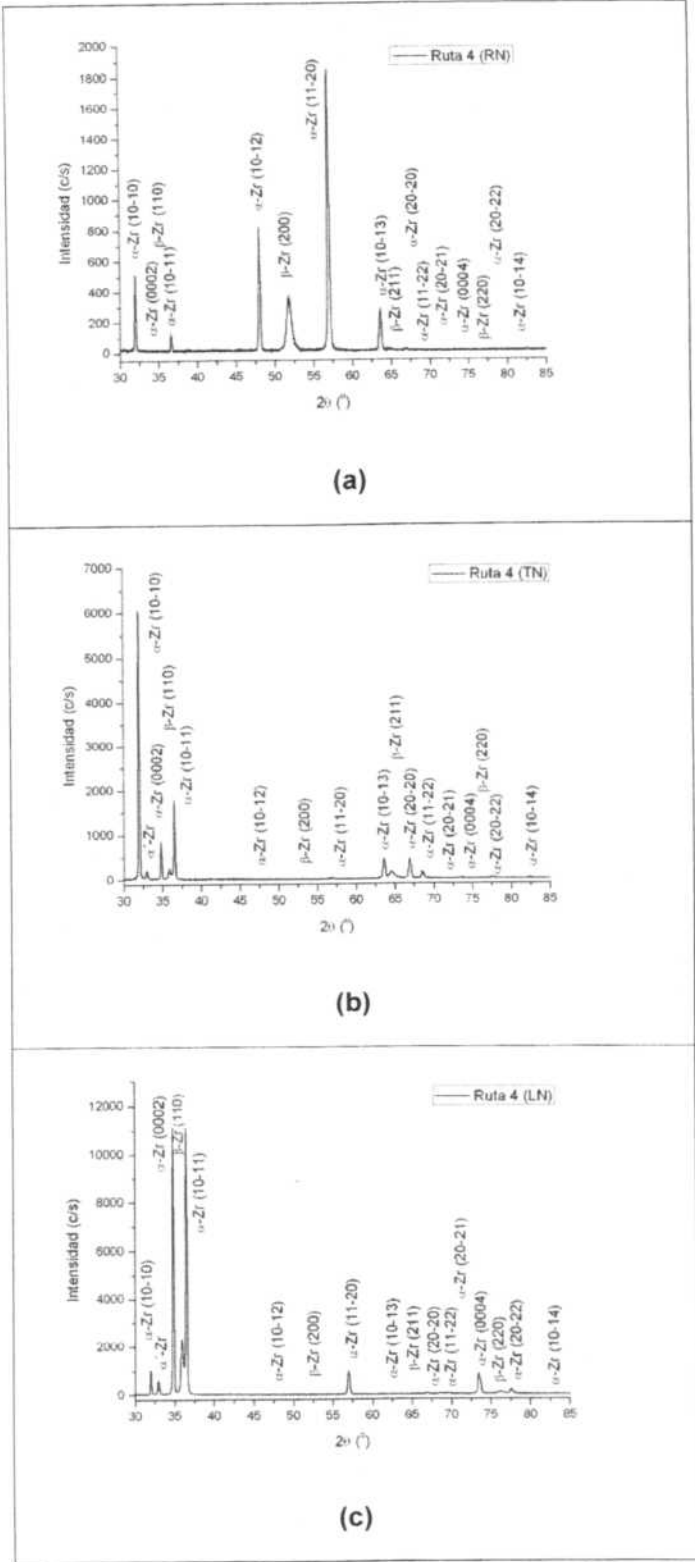


Figura A5.5. Diagramas correspondientes a la ruta R4 para las secciones (a) RN, (b) TN y (c) LN

Anexo A5.6

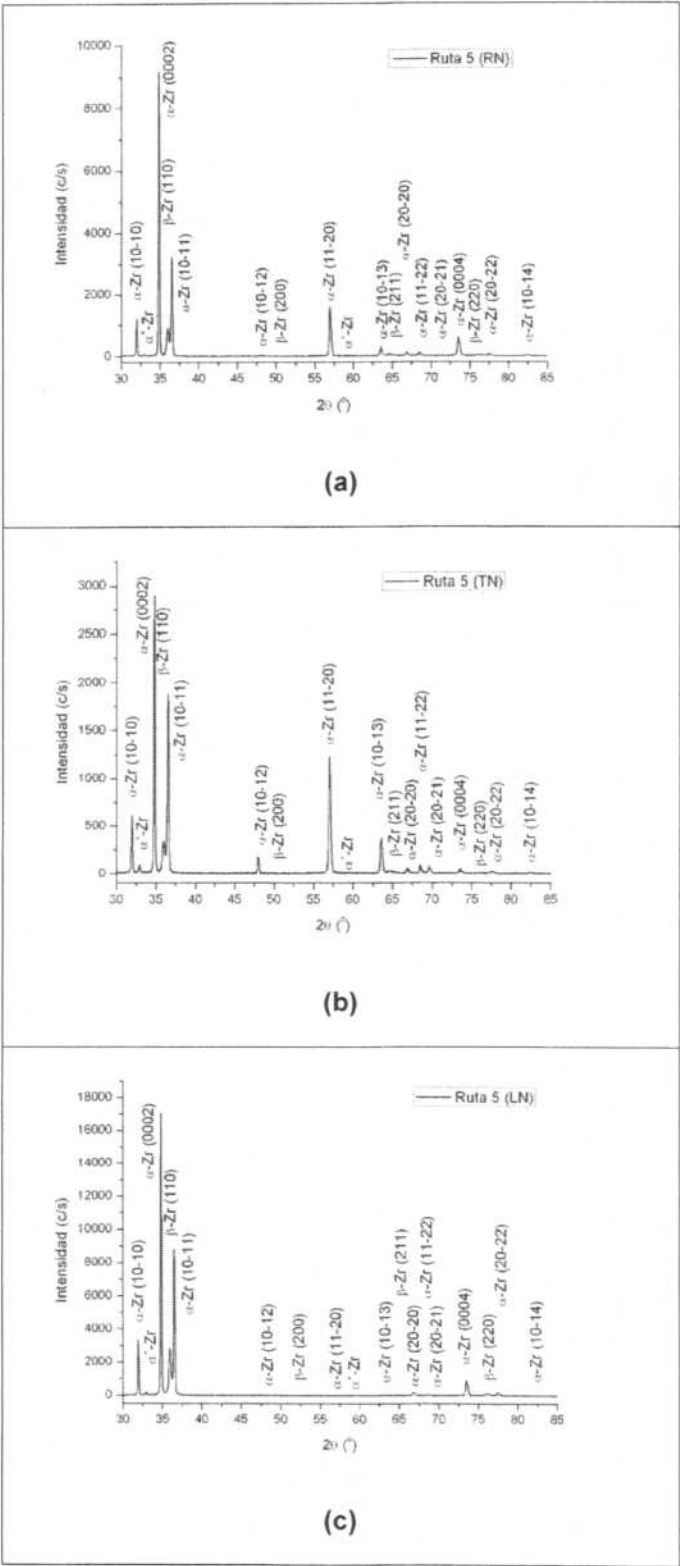


Figura A5.6. Diagramas correspondientes a la ruta R5 para las secciones (a) RN, (b) TN y (c) LN

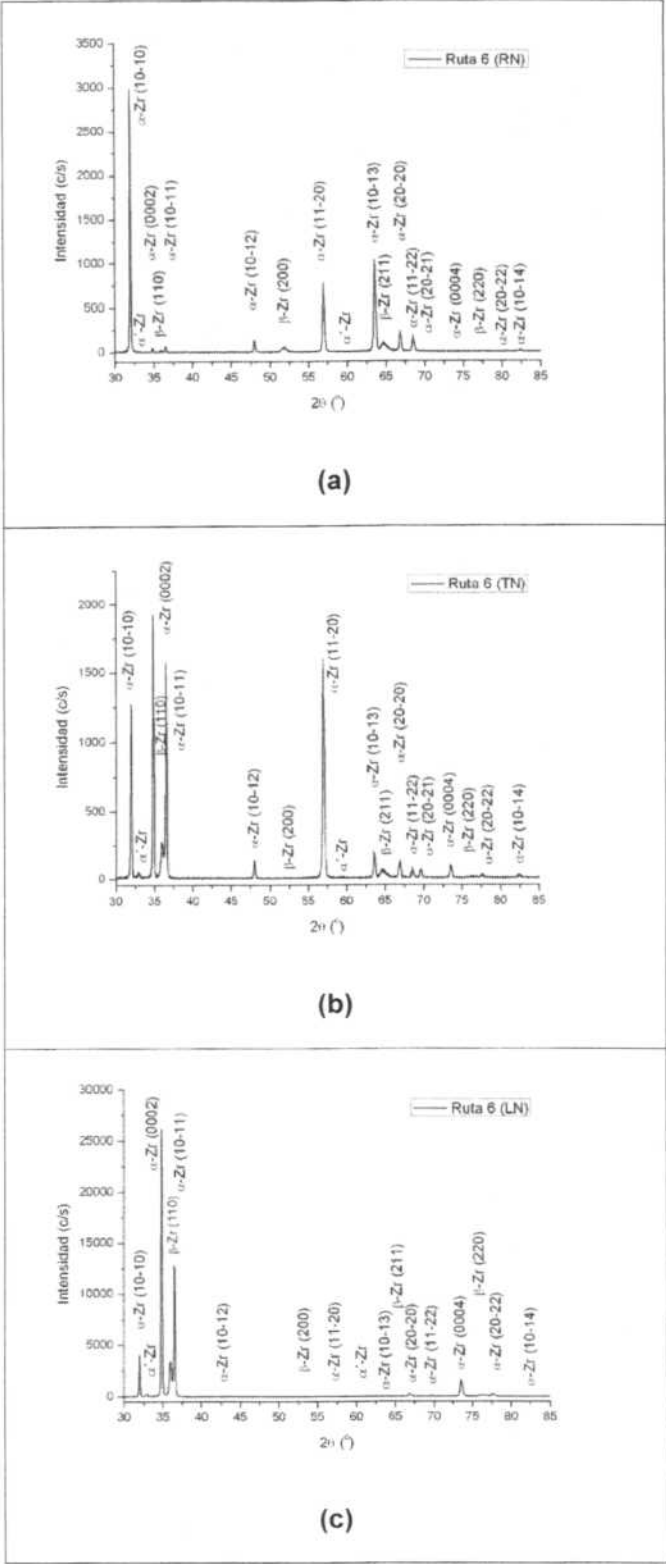


Figura A5.7. Diagramas correspondientes a la ruta R6 para las secciones (a) RN, (b) TN y (c) LN

Anexo A5. 8

Ruta 5

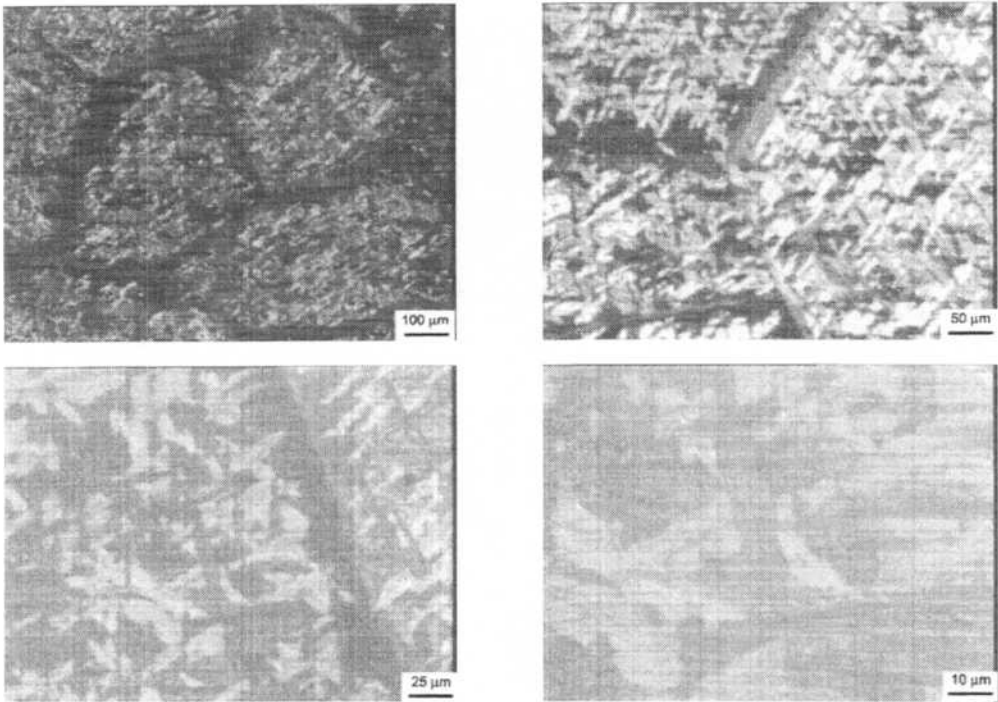


Figura A5.8.a. Micrografías del material de la Ruta 5 con dirección TN

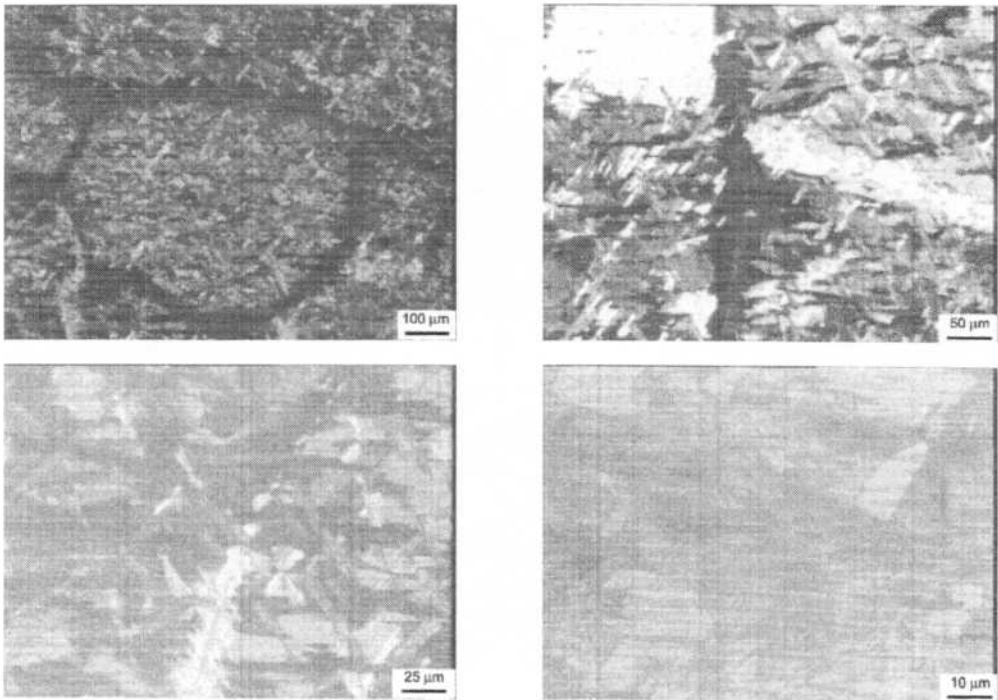


Figura A5.8.b. Micrografías del material de la Ruta 4 con dirección LN

Ruta 6

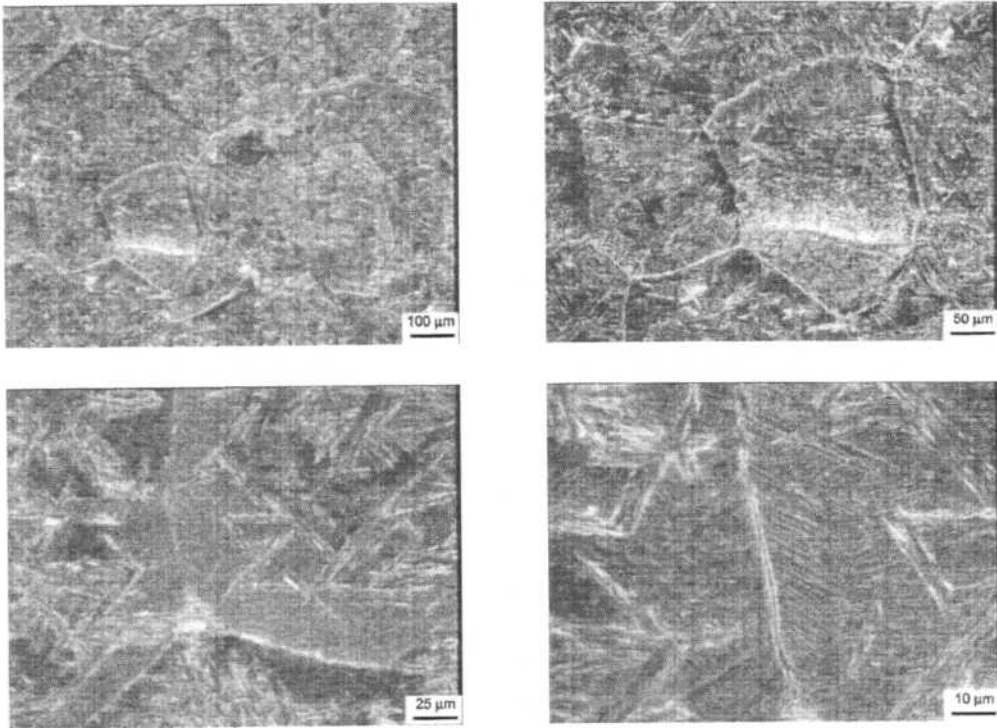


Figura A5.8.c. Micrografías del material de la Ruta 6 con dirección TN.

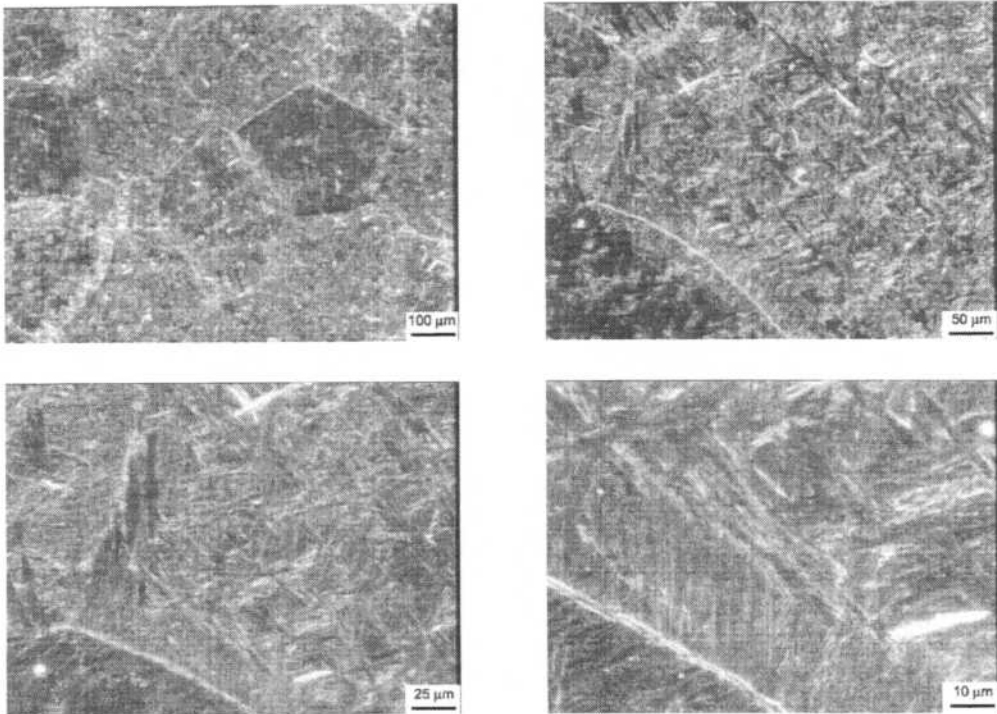


Figura A5.8.d. Micrografías del material de la Ruta 6 con dirección LN.

