

ALEACIONES BASE CIRCONIO PARA LA CONSTRUCCION DE COMPONENTES ESTRUCTURALES EN REACTORES NUCLEARES.

J.C.Bolcich* - H.A.Peretti* - J.P.Abriata* -
J.C.Almagro# - A.Peruzzi*

* Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, CNEA y UNC

Proyecto PP-FAE, Gerencia de Desarrollo - CNEA

De las aleaciones metálicas usadas en la construcción de reactores nucleares, puede decirse que son las base circonio las que por sus particulares propiedades y condicionada disponibilidad, tienen mayor importancia.

Fueron utilizadas, en su comienzo, en los reactores de agua liviana, convirtiéndose luego en casi insustituibles para los de agua pesada. Estos pueden producir económicamente energía eléctrica por usar, en sus elementos combustibles y componentes del núcleo, las aleaciones con menor absorción neutrónica por unidad de resistencia mecánica que se dispone para el uso nuclear.

Esto se puede apreciar en la tabla 1 donde se muestran, para varias aleaciones, valores de secciones eficaces macroscópicas de captura para neutrones térmicos y tensiones mecánicas de ruptura, así como el cociente entre ambas cantidades referidas a la aleación base circonio..

En general es bien conocido el uso del circonio en la fabricación de las barras y piezas estructurales de los elementos combustibles, pero otra aplicación muy importante está en la construcción de las siguientes partes del núcleo del reactor:

Centrales tipo Atucha

- Canales de enfriamiento
- Tubos guía barras de control
- Tubos guía lanza de instrumentación.
- Conductos para ácido bórico.

Centrales tipo Candú

- Canales de combustible
- Tubos de calandria
- Tubos guía barras de parada, ajustadoras, absorbedoras.
- Sistema de control zonal líquido.
- Tubos guía de mecanismos de detección de flujo.
- Boquillas de inyección de venenos líquidos.

Las condiciones de trabajo de estos componentes, el medio en el que se encuentran, la temperatura a la que están sometidos, las solicitaciones

mecánicas y la necesidad de ser transformados termomecánicamente durante su fabricación, exige de los materiales a ser usados, características particulares que son satisfactoriamente cumplidas por las aleaciones de circonio:

- Baja sección transversal de captura para neutrones térmicos (cerca de 15 veces menos que un acero inoxidable de la serie 300)
- Adecuada estabilidad microestructural a alta temperatura y buena resistencia a la corrosión en agua y vapor de agua, a las temperaturas de operación de los reactores enfriados por agua y en condiciones de accidente.
- Baja tendencia a la corrosión bajo tensión.
- Adecuada resistencia mecánica reteniendo adecuada ductilidad durante el uso del reactor.
- Moderado crecimiento bajo irradiación y resistencia al creep.
- Adecuada trabajabilidad, permitiendo su procesado para la fabricación.

Las aleaciones de circonio surgen en su origen frente a la necesidad de cambiar el comportamiento a la corrosión del circonio comercial y mejorar sus propiedades mecánicas. En la actualidad existe una cantidad importante de estas aleaciones. Las más conocidas son:

Zircaloy 1	Zr-1Nb	Zr ₃ Al
Zircaloy 2	Zr-2.5Nb	Zr-8Nb-1Al
Zircaloy 3	Zr-2.5Nb-0.5Cu	Zr-3Mo-1Al
Zircaloy 4	Zr-3.5Sn-0.8Nb-0.8Mo(XL)	Zr-1.1Cr-0.1Fe

(Las composiciones están dadas en porcentajes en peso)

Como todo metal el circonio no presenta sus mejores propiedades como elemento "puro". Mediante el agregado de distintos aleantes y de acuerdo a la cantidad adicionada, como así también a los tratamientos termomecánicos a que se someta el material, es posible obtener diversas combinaciones de propiedades.

En el conocimiento de las mismas juega un papel importante el parámetro tiempo. Ello es debido a que la medición de estas propiedades de interés nuclear requiere, en algunos casos de experimentos muy prolongados (por ej. daño por radiación, fluencia lenta). Por lo tanto, la experiencia ya obtenida en el empleo de algunas aleaciones como Zircaloy-2 y 4, y el Zr-2.5Nb, "garantiza" por lo menos un determinado comportamiento.

Desde el punto de vista industrial sólo dos aleaciones revisten importancia, monopolizando el mercado de las aleaciones de circonio, el

Zircaloy-2 y el Zircaloy-4.

El Zr-1Nb es muy utilizado en la URSS, mientras que el Zr-2.5Nb y el Zr-2.5Nb-0.5Cu lo son en Canadá, para los tubos de presión y resortes separadores respectivamente, de las centrales CANDU. El resto de las aleaciones se encuentra en condiciones de desarrollo o bajo pruebas de comportamiento en uso.

Para el cumplimiento de los criterios técnicos ya expuestos, a tener en cuenta en el diseño de aleaciones para uso nuclear, resulta importante el análisis y estudio conducente a optimizar el comportamiento mecánico, conservando la economía de neutrones.

Las secciones eficaces de captura neutrónica las podemos clasificar en: muy bajas, bajas, intermedias, altas y muy altas. Ver Tabla 2 (1).

De una primera selección resultan como posibles materiales base para reactores de uranio natural, los de muy baja sección, y como elementos aleantes ellos mismos o los de baja sección.

Con cierta posibilidad y dependiendo de la cantidad a aportar como aleante, quedan algunos elementos con sección intermedia.

Otro rápido análisis, considerando aspectos como disponibilidad y presiones de vapor, indica sólo como aleantes posibles: Al, Sn, Nb, Mo, Fe y Cr.

El metal base más adecuado, como se mostró al principio, es el circonio, por presentar la menor sección de captura para una dada tensión de diseño.

No obstante, esas aceptables propiedades mecánicas pueden ser mejoradas por medio de distintos mecanismos de endurecimiento. Se puede entonces expresar la tensión de fluencia de las aleaciones a temperatura elevada como una suma de componentes asociados a dichos mecanismos de aumento de resistencia del material (2), según la expresión siguiente:

$$\sigma = \sigma_0 + f(G \rho^{1/2}) + f(d^{-1/2}) + \left\{ f\left(c \frac{da}{dc}\right) + f\left(c \frac{dG}{dc}\right) \right\}^i + \left\{ f\left(c \frac{da}{dc}\right) + f\left(c \frac{dG}{dc}\right) \right\}^s + \lambda_{SRO} + f\left(\frac{G}{\lambda}\right) + \sqrt{f}^e \sigma_f^e + \sqrt{f}^d \sigma_f^d$$

donde:

- los 2º y 3º términos representan componentes de endurecimiento estructural,

- los 4°, 5° y 6° términos corresponden a componentes de endurecimiento por solución sólida y los supraíndices i y s de los corchetes se refieren a solutos intersticial y sustitucional respectivamente
- los términos 7°, 8° y 9° representan componentes de endurecimiento por dispersión de precipitados y formación de fibras.

σ : tensión de fluencia

σ_0 : tensión de fluencia básica a alta temperatura en el material "recocido" (o sin defectos metaestables).

G : módulo de corte

ρ : densidad de dislocaciones

d : tamaño de grano

C : concentración de soluto.

a : parámetro de red.

σ_{SRO} : endurecimiento debido al ordenamiento de corto alcance.

λ : endurecimiento por formación de precipitados.

V_f^e : fracción de fibras formadas por enfriamiento.

V_f^d : Idem por deformación

$\sigma_f^{e,d}$: tensión de fluencia de las fibras.

Del análisis de los diagramas de fases binarios basados en circonio encontramos que los elementos estaño y aluminio (ver figuras 1a y b) son estabilizadores alfa y que por templado forman una estructura Widmanstätten, pero no martensítica. Además, la solubilidad que poseen a concentraciones bajas (que es el rango de composición que interesa a los efectos de afectar lo menos posible la economía de neutrones y a temperaturas normales de tratamiento de la aleación durante la fabricación (700-1000°C)), hace que no se produzca precipitación, con lo cual se pierde un importante mecanismo de endurecimiento. Este podría aparecer a temperaturas menores, pero los tiempos necesarios para el tratamiento serían demasiados prolongados.

El niobio y el molibdeno son estabilizadores beta (ver figuras 1c y d), permitiendo por tratamientos termomecánicos la formación de fase martensítica con la aparición de precipitados de beta niobio o beta molibdeno (por ej. aleación Zr-2.5Nb(3)). Con un adecuado tratamiento se puede retener fase beta con la aparición de precipitados omega, los cuales producen un fuerte aumento en la resistencia mecánica del material (por ej. la aleación Zr-8Nb-1Al(4)).

Por deformación mecánica, o mediante el agregado de estabilizador

alfa es posible obtener una estructura duplex con mayor ductilidad y capacidad de endurecimiento (p.ej. aleaciones Zr-8Nb-1Al, Zr-3Mo-1Al (5) y XL(6)).

El oxígeno merece un cuidado especial, ya que por su alta afinidad y solubilidad en circonio alfa (ver fig. 1e), hace que se modifiquen sustancialmente las temperaturas de la zona (alfa+beta) y ejerce desde el punto de vista mecánico un fuerte efecto de endurecimiento.

Un detalle de las distintas microestructuras se da en las figuras 2 y 3.

Como consecuencia de lo expuesto, surgen los siguientes comentarios y criterios a tenerse en cuenta en la selección de las aleaciones presentadas en la Tabla N°1.

- El Zry 1 y 3 han sido descartados desde su origen al ser superados en sus propiedades por el Zry-2 y 4.
- El Zr-1%Nb, comparado con el Zr-2.5%Nb presenta los mismos mecanismos operativos de endurecimiento, salvo una menor incidencia del endurecimiento por solución sólida, debido al más bajo contenido de aleante.
- El Zr2.5Nb0.5Cu, presenta por el agregado del Cu (de muy baja o casi nula solubilidad en alfa Zr) endurecimiento por precipitación.
- La aleación XL, como así también las Zr8Nb1Al y Zr3Mo1Al, tienen la posibilidad de variar la microestructura con la modificación del tratamiento térmico y una sensible modificación del contenido de estabilizadores alfa y beta, resultando en estructuras duplex con relativamente alta ductilidad, capacidad de endurecimiento y tensión máxima de rotura.
- El ZrCrFe, presenta endurecimiento por precipitación, resultando aleaciones de menor resistencia mecánica que las de estructura duplex.

Conclusiones

- Dada la experiencia alcanzada con algunas aleaciones de circonio y su buen comportamiento no se esperan en los próximos años modificaciones o cambios de importancia sobre aquellas actualmente en uso. Al menos esto no sucederá para nuestra próxima central.
- Se observa el uso preponderante de tres aleaciones base circonio en la construcción de los dos tipos de reactores existentes en nuestro país: Zircaloy2, Zircaloy4 y Zr-2.5Nb. En particular el reactor CANDU emplea dos de ellas muy similares: Zry-2 y 4, que podrían, en principio, ser racionalizadas a los efectos de facilitar la fabricación nacional, ya

que nuestra mayor producción estará centrada en el Zry-4.

- Desde el punto de vista de la fabricación, no se observan dificultades para la implementación industrial de cualquiera de las aleaciones mencionadas.
- Es indudable que las aleaciones base circonio, no obstante las conclusiones anteriores, han de seguir superándose en el futuro, logrando mejor resistencia y comportamiento bajo irradiación. Entendemos que entre las que se seguirán estudiando, está la propuesta propia con el Zr-8Nb-1Al, por el hecho de que la misma presenta un excelente comportamiento al creep térmico. Esto puede estar relacionado con la distinta morfología y mayor tamaño de las placas de martensita, lo que produce una menor incidencia de la fluencia controlada por difusión en las interfases entre placas.

A pesar de que en la actualidad los primeros estudios sobre corrosión la indican como no aceptable,, se espera superar esta situación con la evolución en la fabricación de estas aleaciones.

Es por ello que los trabajos de Investigación y Desarrollo sobre aleaciones de circonio de uso futuro debe mantenerse a un buen ritmo para alcanzar conjuntamente con otros países el momento de su aplicación.

REFERENCIAS

- (1) Nuklidkarte, 2 Auf., Bundesmin.fur wissenschaftliche Forschung (1963)
- (2) B.A.Wilcox, Refractory Metal Alloys, p.1, Plenum Press, New York (1968)
- (3) S.A.Aldridge and B.A.Cheadle, J.Nucl.Mat. 42(1972)32-42.
- (4) J.C.Bolcich, H.A.Peretti and M.Ahlers, J.Nucl.Mat. 95(1980) 311-313.
- (5) D.O.Northwood and D.T.Lim, Canadian Met.Quarterly 18(1980)441-467.
- (6) B.A.Cheadle, R.A.Holt, V.Fidleris, A.R.Causey and V.F.Urbanić.AECL-7622

TABLA 1
ECONOMIA DE NEUTRONES DE ALGUNAS ALEACIONES

Metal base	UTS á 300° C *	Sección Eficaz ⁺ (cm ² / cm ³)	Relación
CIRCONIO	900	0,01	1
HIERRO	1.100	0,17	14
NIQUEL	1.100	0,31	25
TITANIO	1.000	0,26	23
ALUMINIO	90	0,014	14
MAGNESIO	90	0,005	5

* Basada en las actuales aleaciones de alta resistencia

+ Valor probable para aleación de alta resistencia diseñada minimizando la absorción de neutrones térmicos.

TABLA 2
SECCIONES EFICACES DE CAPTURA PARA NEUTRONES TERMICOS (barns)

CLASIFICACION	ELEMENTOS			
Muy baja: $\sigma < 0,3$	Be = 0,010 Zr = 0,185	Mg = 0,069 Al = 0,23	Si = 0,16	Pb = 0,17
Baja: $0,3 < \sigma < 3$	Sn = 0,625 Fe = 2,62	Zn = 1,1 Mo = 2,7	Nb = 1,16	Ge = 2,45
Intermedia: $3 < \sigma < 6$	Cr = 3,1 V = 5,0	Tl = 3,4 Ti = 5,8	Cu = 3,85	Ni = 4,6
Alta: $6 < \sigma < 30$	Pd = 8,0 Ta = 21	Pt = 8,8	Mn = 13,2	W = 19,2
Muy Alta: $\sigma > 30$	Co = 36,3 Hf = 101	Ag = 65 In = 194	Re = 86 Cd = 2537	Au = 98,2

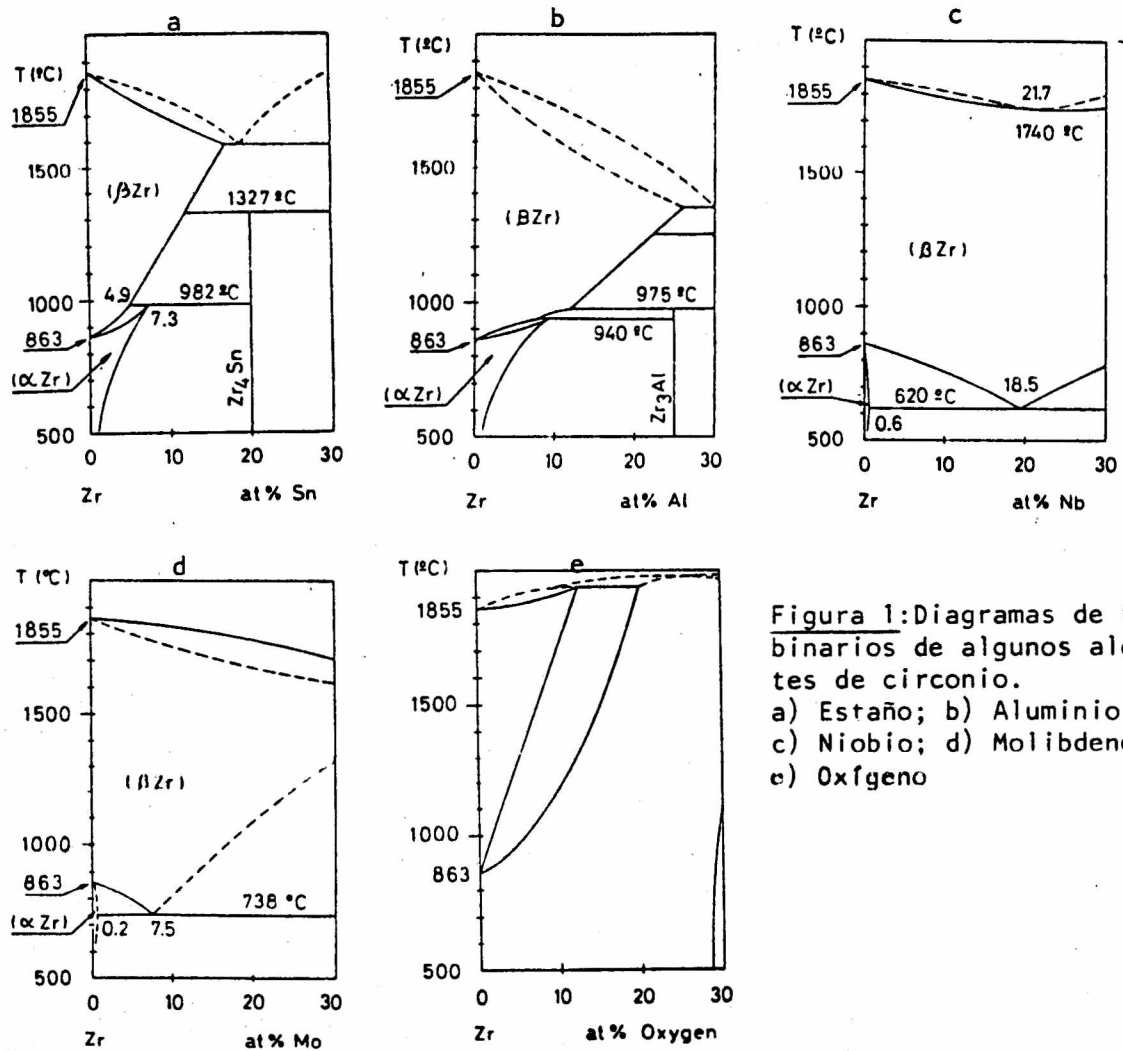


Figura 1: Diagramas de fase binarios de algunos aleantes de circonio.
a) Estaño; b) Aluminio; c) Niobio; d) Molibdeno; e) Oxígeno

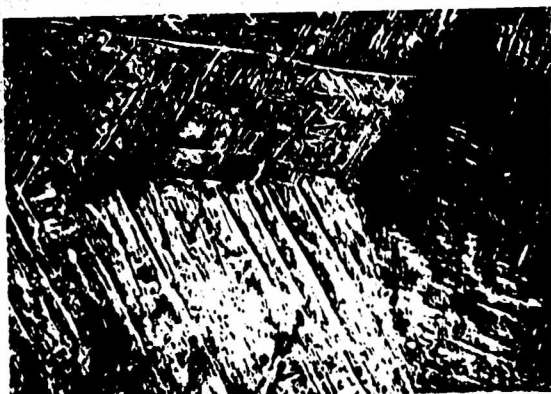


Figura 2: Aleación XL templada. 160 aumentos. Luz polarizada.



Figura 3: Zr-8Nb-1Al templada y laminada. 160 aumentos. Luz polarizada.