

Estudio de la variación de la temperatura de transformación debido a la incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno en aleaciones de base Zr.

M. Canay, D. Arias

Departamento de Materiales - CAC - CNEA
Av. del Libertador 8250 - 1429 - Buenos Aires - Argentina
canay@cnea.edu.ar

Presentamos resultados de mediciones de la variación de la temperatura de transformación α (hcp) \leftrightarrow β (bcc) en una aleación Zr-1Nb-1Sn debido a la incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno. Se midió dicha temperatura de transformación en 12 concentraciones distintas de oxígeno y se observó la dependencia con dicho aleante de las temperaturas de transformación asociadas $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ y $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$.

Introducción

Las aleaciones de base Circonio (Zr) son utilizadas en la fabricación de materiales estructurales y de vainas para los elementos combustibles, de los reactores nucleares refrigerados con agua liviana o pesada. Esto es debido fundamentalmente a su baja sección eficaz de absorción de neutrones, a su buena resistencia a la corrosión y a sus propiedades mecánicas a la temperatura de funcionamiento de dichos reactores ($T < 300^\circ\text{C}$).

Las aleaciones de base Zr usadas más frecuentemente en los materiales estructurales y en las vainas son el Zircaloy-2 (Zry-2) y el Zircaloy-4 (Zry-4). En los reactores tipo CANDU se utiliza la aleación Zr-2,5%Nb para la fabricación de los tubos de presión y en ciertos reactores de diseño ruso se utiliza la aleación Zr-1%Nb para la fabricación de las vainas para los elementos combustibles.

En la actualidad, se está trabajando en el prototipo de un reactor que pueda funcionar a mayores temperaturas (mayor rendimiento energético). En este marco es que se encaró el estudio de nuevas aleaciones de base Circonio que cumplan las buenas propiedades mecánicas y de corrosión del Zircaloy y de las aleaciones Zr-1%Nb y Zr-2,5%Nb pero a mayores temperaturas. Entre ellas se halla la aleación conocida como "Zirlo" (Zr-1%Nb-1%Sn-0,1%Fe-0,1%O) y de la cual ya fueron estudiadas algunas propiedades vinculadas a la corrosión por Sabot y col. [2], quienes informan que, a temperaturas mayores de 300°C , las mismas serían mejores que las

correspondientes de los Zry-2, Zry-4, Zr-2,5%Nb y Zr-1%Nb. Las temperaturas de transformación y su influencia frente a cambios en los aleantes principales ya fueron estudiadas en trabajos anteriores propios [3]. Asimismo, Franklin y Lang en 1991 presentaron una revisión sobre la corrosión en los materiales de base Circonio [4].

Teniendo en cuenta la importancia tecnológica que tiene el definir apropiadamente las temperaturas de transformación asociadas a los materiales en general, analizamos el efecto del oxígeno para dichas temperaturas en una aleación de Zr-1Nb-1Sn.

Efecto de intersticiales

Casi todos los metales de la tabla periódica, con la excepción de los nobles y los metales del grupo del platino, tienen una gran afinidad por las impurezas gaseosas, conteniendo uno o más de los elementos en

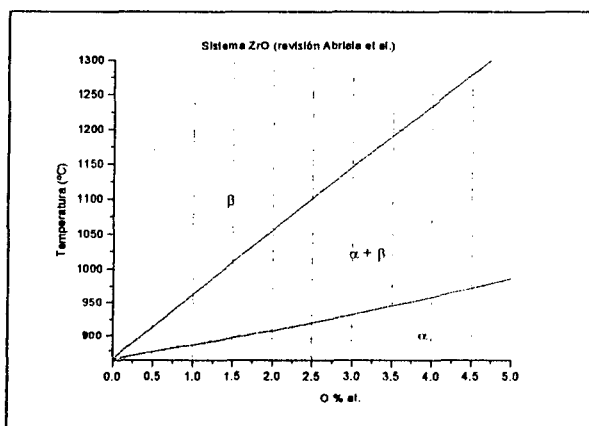


Figura 1 Diagrama de fases del sistema Zr-O [1].

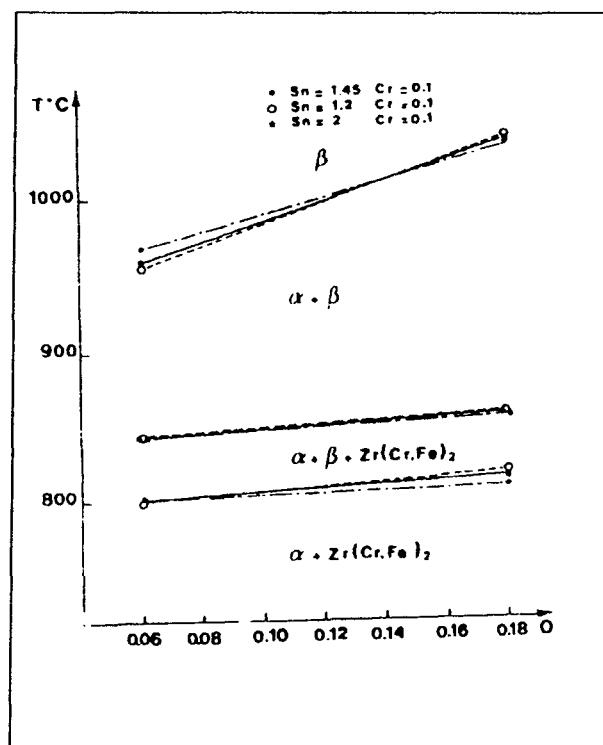


Figura 2 Efecto del O en las temperaturas de transformación del Zircaloy-4 [5]

forma intersticial (oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrógeno). Para evitar la presencia de estos elementos intersticiales, es necesario tomar precauciones excepcionales durante la preparación y el manipuleo de los materiales.

Los efectos de impurezas intersticiales sobre el equilibrio de fases de aleaciones se manifiestan de diferentes formas. Una pequeña cantidad de dicha impureza puede provocar efectos drásticos sobre la posición de un límite de fases de un diagrama de equilibrio o sobre la estabilidad de una fase.

Podemos observar, en el correspondiente diagrama de fase (ZrO) (Figura 1), que el oxígeno estabiliza la fase (α Zr) respecto de la fase (β Zr). Asimismo, Miquet y col.[5] al estudiar los efectos del O en las temperaturas de transformación del Zircaloy-4 (Figura 2) observaron el mismo comportamiento.

Técnicas experimentales

Con el objeto de determinar las temperaturas de transformación entre la fase de baja temperatura hcp (α) y la fase de alta temperatura bcc (β), se realizaron experiencias de medición de la variación de la resistividad eléctrica versus la temperatura, utilizando el método de cuatro puntas.

Las muestras fueron preparadas en forma de cintas de aproximadamente 30x3x0,2mm, las que se obtuvieron por medio de laminaciones y tratamientos térmicos intermedios. Posteriormente fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio al agua de malla de 220 y desengrasadas con éter caliente. Luego fueron soldadas a cuatro conductores (alambres de Zr-1Nb) con una soldadora de punto. Los alambres conductores (de Zr-1Nb) fueron aislados con vainas cerámicas y conectados en el extremo opuesto a cuatro pasantes de una brida que sella el dispositivo de vacío (Figura 3).

El conjunto de los alambres y la muestra junto a la termocupla de Pt-Pt10%Rh, fueron colocados dentro de un tubo de vidrio de sílice que se hallaba conectado a un equipo de alto vacío, marca Veeco modelo VS-9, con el

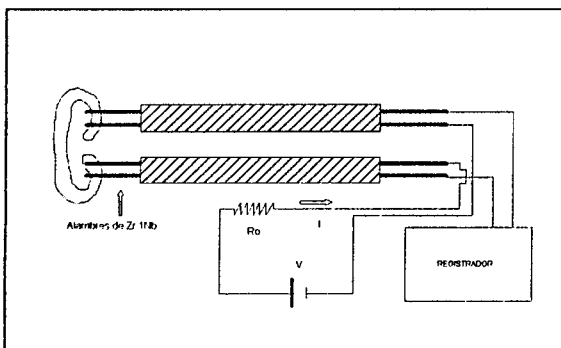


Figura 3 Diagrama del sistema de cuatro puntas

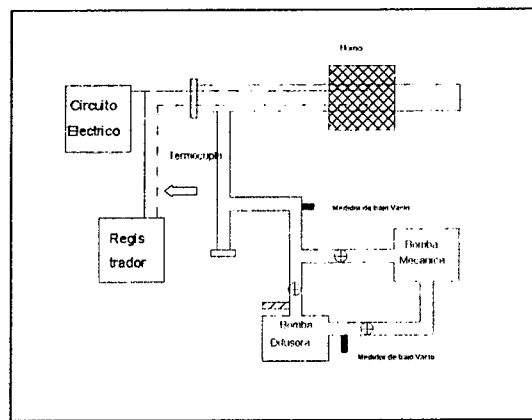


Figura 4 Diagrama del equipo de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

cual se alcanzó vacío de 10^{-4} Pa. (Figura 4).

Luego de hacer vacío en el conjunto, se lo colocó dentro del horno y se elevó la temperatura a $3^\circ/\text{min.}$, por medio de un programador Yamatake-Honeywell DCP-200.

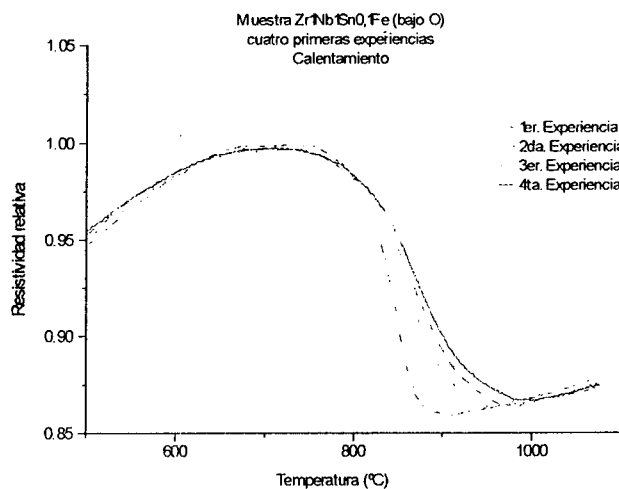


Figura 5 Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

Se graficaron las curvas de resistividad versus temperatura (Figura 5 y Figura 6). Los valores de resistividad de las fases α Zr y β Zr son diferentes, por lo cual el análisis de los gráficos permitió determinar las temperaturas de transformación ($\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$) y ($\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$). Estas temperaturas fueron determinadas interpolando un polinomio de tercer orden y calculando el punto en el cual la derivada es cero.

Con el objeto de correlacionar el aumento de las temperaturas de transformación con el contenido de oxígeno, durante las 12 experiencias se retiraron del equipo de resistividad cuatro (4) testigos en los cuales se midió el contenido de oxígeno. Los testigos tenían el mismo espesor que la muestra y fueron colocados dentro de una canasta de tantalio.

El aumento del contenido de oxígeno se logró debido a que las experiencias fueron realizadas en vacío

dinámico de $5 \cdot 10^{-5}$ Pa las cuatro primeras y de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa las ocho últimas.

Discusión de los resultados experimentales

Quando se realiza el análisis del comportamiento de una nueva aleación debido a la adición de pequeñas cantidades de un nuevo elemento o cuando se realizan modelizaciones de un sistema ternario, en primera aproximación se extrapolan los comportamientos de los distintos elementos en los sistemas binarios, que en general es la información disponible.

En nuestro caso, nos encontramos con un sistema que tiene como elemento principal el Zr y como aleantes Nb, Sn, Fe y minoritariamente O. El comportamiento del O frente al Zr se puede resumir en: a) es un fuerte estabilizador de la fase α en el sistema ZrO (Figura 1); b) en el Zry-4, el O modifica ambas temperaturas de transformación, pero principalmente la temperatura de transformación $\alpha + \beta / \beta$ (Figura 2).

Las mediciones de las temperaturas de transformación $\alpha / \alpha + \beta$ y $\alpha + \beta / \beta$ realizadas en este trabajo (Tabla 1 y Figura 7) nos permitieron analizar el comportamiento de dichas temperaturas frente a la variación del oxígeno. De forma contraria a lo que se esperaría, la incorporación de oxígeno no modifica la temperatura de transformación $\alpha / \alpha + \beta$. Asimismo, podemos observar una mayor histéresis entre el calentamiento y el enfriamiento en la temperatura correspondiente a la transformación $\alpha + \beta / \beta$. La temperatura de transformación $\alpha + \beta / \beta$ correspondiente

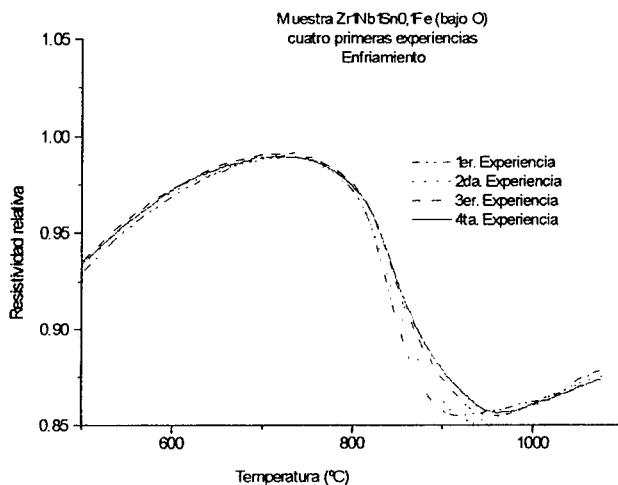


Figura 6 Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

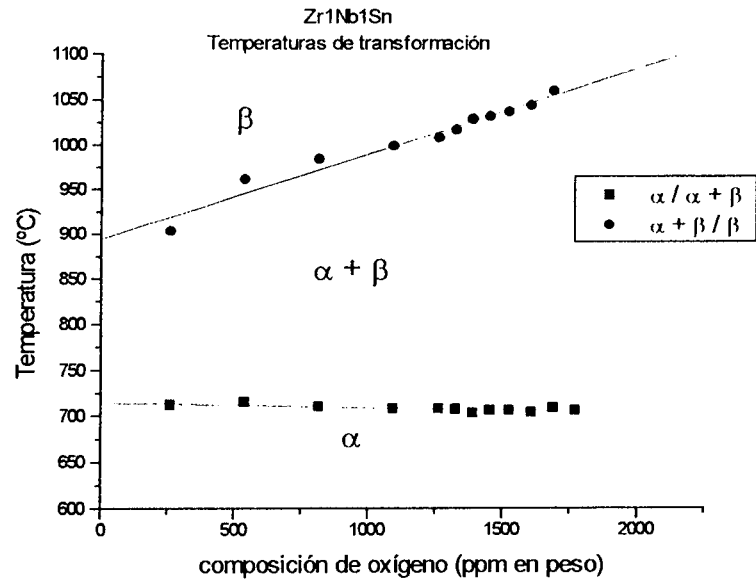


Figura 7 Temperaturas de Transformación vs. concentración de oxígeno.

al primer calentamiento se aparta de la tendencia debido a que, luego de los distintos procesos termomecánicos que fueron efectuados para preparar la muestra, no se realizó un recocido de homogenización en fase β para no incorporar oxígeno a la muestra [3].

ppm peso O	T $\alpha/\alpha + \beta$	T $\alpha + \beta/\alpha$
261	712 °C	903 °C
400	727 °C	920 °C
539	715 °C	961 °C
678	723 °C	933 °C
817	710 °C	984 °C
956	719 °C	958 °C
1095	708 °C	999 °C
1232	720 °C	963 °C
1264	708 °C	1008 °C
1296	720 °C	980 °C
1328	707 °C	1017 °C
1360	716 °C	984 °C
1392	703 °C	1029 °C
1424	716 °C	995 °C
1456	706 °C	1032 °C
1486	717 °C	1002 °C
1527	706 °C	1037 °C
1568	723 °C	1010 °C
1609	704 °C	1044 °C
1650	721 °C	1018 °C
*1691	709 °C	1060 °C
1732	723 °C	1025 °C
1773	706 °C	--
1813	726 °C	1036 °C

Tabla 1 Temperaturas de transformación

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que pequeñas variaciones en composición de oxígeno en esta aleación: a) no produce variaciones significativas en la temperatura de la transformación $\alpha / \alpha + \beta$; b) producen cambios importantes en la temperatura de transformación $\alpha + \beta / \beta$.

Estas temperaturas son importantes para poder definir algunas de las variables de los procesos de fabricación, aquellas relacionadas con los distintos procesos termomecánicos - temperatura de forja, extrusión, laminación y tratamientos térmicos intermedios - Estos resultados también llevan a la reflexión en cuanto a tolerancias y/o posibles apartamientos respecto de las diferentes Normas Internacionales a que deben ajustarse estos materiales.

Referencias

- [1] Abriata, J.P., Garcés, J., y Versaci, R.; "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7 (2), p. 116, 1986.
- [2] Sabol G.P., "Development of a Cladding Alloy for High Burnup", Zirconium in the Nuclear Industry: Eight International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C.M. Eucken Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 227-244, 1989.
- [3] Canay, M.; "Zr-1%Sn-1%Nb (0,1Fe) (Zirlo), Transformaciones y diagrama de fases", Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología Universidad Nacional de San Martín, 1996.
- [4] Franklin, D.G. and Lang, P.M., "Zirconium-Alloy Corrosion: A review Based on an International Atomic Energy Agency (IAEA) Meeting" en Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, C.M. Eucken y A.M. Garde Eds., ASTM, Philadelphia, pp3-32, 1991.
- [5] Miquet, A.; Charquet, D. y Allibert, C.H., "Effect of Cr, Sn and O contents on the solid state phase boundary temperatures of zircaloy-4", Journal of Nuclear Materials, 105, 142-148, 1982.