

Determinación de Tamaño de Dominio de Difracción y Grado de Deformación de Tubos de Presión de Zr-2,5%Nb de Producción Nacional

Banchik A. D, C. Buoli, A. Flores Vizcaíno¹ P.

Dto Tecnología de Aleaciones de Circonio, CAE, CNEA

e-mail banchik@cae.cnea.gov.ar

ABSTRACT

The Life Extension Program for the PHWR Embalse power reactor requires the replacement of the original Zr-2, 5% Nb pressure tubes by a new set of Zr-2,5%Nb pressure tubes. It was also decided to make the new set de pressure tubes locally from imported extruded tubes.

As the mechanical properties of pressure tubes in operation depends on the micro-structural deformation it is necessary to add to the normal macroscopic quality control same microstructural studies, specially .during the development stage.

In the present work x-ray diffraction techniques are applied to determine the magnitude of the micro-structural deformation of three pressure tubes obtained Zr-2,5% Nb extruded tubes that were processes following designer specifications. The pressure tubes were obtained by two step of plastic deformation in a HPTR 60-120 tube rolling machine without intermediate annealing and a final thermal treatment.

The line width at half height (FWHM) diffraction lines diagrams are drawn in a Williamson – Hall plot to determine the size of the coherent diffraction domains and estimate the degree of micro-structural deformation. To evaluate the possible effects of texture and/or anisotropy the X-ray measurement were made at the three principal directions of the processed tubes.

In summary, the three pressure tubes obtained follow the same average Williansom-Hall line and similar dispersion with respect to that line. That result implies an acceptable homogeneity between the micro-deformation of these pressure tubes. As then have been chosen at random from a lot of preceded pressure tubes, it is possible to predict similar conclusions for the entire batch.

I- INTRODUCCIÓN

La resistencia mecánica medida mediante la Tensión Máxima (UTS) es uno de los requerimiento centrales de diseño de los componentes estructurales de los canales de combustible de los reactores tipo Candu, En base fundamentalmente a dicho mecánico parámetro se basó el diseño original del tubo de presión empleándose como aleación de referencia el Zircaloy-2,, Posteriormente se reemplazó dicha aleación por Zr-2,5%Nb de mayor resistencia a la deformación, y por ende, menor espesor de pared y mayor economía neutrónica.(1)

Sin embargo, en base a observaciones en laboratorio y análisis del comportamiento en servicio se identificaron los procesos metalúrgicos que degradan la capacidad operativa del tubo de presión en operación. Estos procesos de degradación son fundamentalmente: a) el incremento del coeficiente de incorporación de hidrógeno más deuterio, b) la fragilización retardada por hidruros de circonio, c) el incremento de la velocidad de fluencia térmica, (creep), y el proceso de crecimiento por fluencia neutrónica.

Por estas razones el Diseñador requiere que los nuevos proveedores de componentes estructurales de los canales de combustible obtengan productos que satisfagan requerimientos metalúrgicos adicionales a los originales. (2)

Uno de estos requerimientos es el grado de micro-deformación inicial del tubo de presión, el cual está relacionado con la densidad de dislocaciones. Esta tipo de micro-deformación se estudia con técnicas de difracción de Rayos X, o radiación sincrónica, y con Microscopía Electrónica por Transmisión (3).

En el presente trabajo y como primera etapa se determina el ancho de pico a altura mitad (**FWHM**) de las líneas de difracción de rayos X de los tubos de presión en evaluación, pertenecientes a la partida de tubos extrudados procesados por un nuevo proveedor. A partir de dichos anchos de picos se grafica la recta de Williamson–Hall, (W.H) (4), con la cual se calculan los parámetros micro-metalúrgicos “tamaño de dominio de difracción coherente” y la “micro-deformación”.

II- RESULTADOS

II.1 *Material*

El material empleado para obtener las probetas para el análisis por Difracción de Rayos X se extrajo de los tubos de presión obtenidos, los cuales fueron procesados de acuerdo a las especificaciones del Diseñador (5).

El proceso de manufactura de los tubos de presión incluye dos etapas de laminación en la laminadora de tubos HPTR 60-120 sin tratamiento térmico intermedio y un tratamiento térmico final de los tubos extrudados de Zr-2,5%Nb importados de un nuevo proveedor,. Como las probetas son trozos de los tubos de presión, no convertidos en polvo de la aleación, se analizan tres probetas por extremo de tubo, una por cada dirección principal a fin de poder evaluar el posible efecto de la textura y/o la anisotropía cristalina.

A fin de visualizar el grado de deformación micro-estructural de los tubos de presión con respecto a materiales de diferente condición metalúrgica se estudiaron también;

- a) el patrón de referencia **NIST SRM1976a (Al₂O₃)** (polvo de corundum)
- b) polvo de Zircaloy -4 recristalizado y no recristalizado (virutas)
- c) el material de Zr-2,5%Nb extraído luego de la primera etapa de laminación L1 (aproximadamente con una deformación del 20% de reducción de área.

II.2 *Técnica de análisis*

Se determinaron los diagramas de difracción de Rayos X mediante un equipo BRUKER D8 FOCUS, que opera a 40 kV y 40 mA con un tubo de Rayos X de Cu empleando las líneas $K\alpha_{1/2}$ reflejadas por un monocromador de grafito.

El rango angular se extendió desde 25° (2θ) a 140° (2θ) en incrementos de $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ e intervalos de tiempo de conteo de 10 segundos. por posición .

Se descontó de los perfiles experimentales de las líneas de difracción la contribución del fondo, calculada a partir de un incremento del rango angular del orden de $\Delta(2\theta) \sim 1^\circ$. Este valor se incremento a valores del orden de 2° (2θ) en el rango angular superior a $2\theta > 90^\circ$.

II.3 Procedimiento de cálculo del ancho de línea.

A fin de calcular el ancho experimental de las líneas de difracción, los perfiles de los picos de difracción se representaron mediante funciones analíticas. Aun cuando las funciones de Gauss y de Lorentz representan adecuadamente el perfil de las líneas de difracción en su rango central, se eligió la función de Lorentz por su mejor ajuste en las zonas de bajas intensidades del perfil de línea, cercanas al fondo del diagrama de difracción.

Por otra parte, la función de Lorentz depende de un único parámetro, denominado **w**, el cual es justamente la mitad del ancho de línea a altura mitad. (**FWHM**)

Cuando la distancia entre dos líneas de difracción consecutivas era suficientemente grande se determina la función de Lorentz para cada una de las líneas de difracción independientemente de las contiguas.

Debido a que no es posible medir independientemente el perfil de las líneas $K\alpha_1$ y el de $K\alpha_2$, para cada línea experimental se eligieron dos funciones de Lorentz de igual parámetro **w**, separadas una de la otra por una distancia angular $\Delta(2\theta)$ variable con la posición angular 2θ . Como se ha observado que la relación de áreas entre los picos de las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ no es contante, el área del pico de $K\alpha_2$ se ajusta al valor que mejor reproduce el perfil experimental.

El ajuste del valor de **w** se realiza con el siguiente procedimiento:

- i) Se normaliza el valor máximo de cada línea de difracción
- ii) Se propone un valor aproximado de **w**
- iii) El grado de ajuste entre los valores experimentales de intensidad $I_{exp}(2\theta_i)$ y la suma $I_{teo}(2\theta_i)$ de los valores de las dos funciones de Lorentz se calcula mediante la variable estadística χ^2 según:

$$\chi^2(2\theta_i) = [(I_{teo}(2\theta_i) - I_{exp}(2\theta_i))^2 / I_{teo}(2\theta_i)]$$

correspondiente a la función estadística **CHI-2**, .

Se elige el valor de **w** que minimiza la suma $\sum_i [\chi^2(2\theta_i)]$ calculada sobre todos los valores "i" y que resulte la mejor opción entre el ajuste del sector medio superior de la línea de difracción y la contribución del fondo. Los valores típicos de la suma $\sum_i [\chi^2(2\theta_i)]$ son generalmente inferiores a 1(unos), ocasionalmente puede ser la suma $\sum_i [\chi^2(2\theta_i)]$ superior a uno, pero nunca se acepta una representación que genera valores del orden de 1,5 .o mayores

La figura 1 ejemplifica el resultado del ajuste para una línea aislada de un tubo de presión en la dirección Radial, extremo Cabeza en el ángulo de Bragg $2\theta = 31,97^\circ$ El valor del parámetro **w** es **w = 0,017** y por lo tanto el ancho a altura mitad (FWHM) es 0,034 para ambas líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ con un grado de ajuste dado por la sumatoria $\sum_i [\chi^2(2\theta_i)] = 0,51$.

El grado de ajuste de la mayoría de los picos de difracción de las muestras de los tubos de presión de Zr-2,5%Nb y de algunas probetas de Zircaloy-4 se pueden representar también por medio de la suma de dos funciones de Lorentz desplazadas.

La figura 1b muestra la distribución de intensidad para las dos líneas de difracción cercanas correspondientes a los ángulos de Bragg $2\theta = 139,44$ y $141,6$, tubo extrudado MC con valores **w = 0,23** y **w = 0,245**., respectivamente Los picos fueron ajustados simultáneamente con dos pares de funciones de Lorentz ($K\alpha_1, K\alpha_2$), resultando un factor de ajuste para ambas líneas de $\sum_i [\chi^2(2\theta_i)] = 1,36$., Los anchos a altura mitad (FWHM) son **0,46** y **0,49**, respectivamente

III.4 Graficos de Williamson –Hall (W&H)

La recta de W.H está definida por: la expresión

$$\beta_i \cdot [\cos(\theta_i) / \lambda] (\text{\AA}^{-1}) \text{ vs } 2 \cdot [\text{seno}(\theta_i) / \lambda]$$

donde β_i es el ancho a altura mitad en radianes de la componente $K\alpha_1$ de un pico de difracción ubicado en el ángulo de Bragg $2\theta_i$, y el factor λ es la longitud de onda del haz de Rayos X en unidades de angonström \AA (0,1 nm), Figuras 2a,b. Esta recta permite estimar las deformaciones microestructurales, ya que la inversa del valor del coeficiente al origen indica el tamaño de dominio de difracción coherente en \AA y por otra parte un medio del valor de la pendiente de dicha recta es el grado de micro-deformación del material estudiado.

La figura 2a muestra claramente la evolución del grado de deformación micro-estructural con la condición del material, por ejemplo el tubo extrudado **M2C** de **Zr-2,5%Nb** tiene una distorsión $\eta = 0,00011$, mientras que luego de la primera laminación **L1**, que genera una deformación del orden del 20% en reducción de área, la micro-deformación crece 7 veces respecto al valor original, dando un valor $\eta = 0,0083$.

Por otra parte la Figura 2b muestra los resultados de las mediciones de ancho de línea a mitad de altura de las líneas de difracción de 6 diferentes tubos de presión. Se observa que en promedio todos los puntos pueden ser representados por una única recta de W&H. De dicha recta se obtiene un Dominio de Difracción promedio de **70 nm** y una deformación $\eta = 0,002$, la cual es 3,7 veces mayor que la del tubo extrudido, pero significadamente inferior al dominio de difracción coherente de la etapa L1 de laminación

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El objetivo básico del presente estudio es determinar el grado de homogeneidad de los parámetros micro-estructurales de las series de tubos de presión que están en desarrollo y que fueron procesados a partir de tubos extrudados fabricados por un nuevo productor externo.

Con dicho objetivo se representan los perfiles experimentales de línea de difracción de Rayos X mediante dos funciones de Lorentz, una correspondiente a la línea $K\alpha_1$ y la otra a $K\alpha_2$, ambas con el mismo valor de w y deslazadas en $\Delta(2\theta_i) = 2(\theta_1 - \theta_2)_i$, donde θ_1 y θ_2 son los valores del ángulo de Bragg correspondientes al mismo pico de difracción con distancia interplanar d_i .

A fin de caracterizar los tubos de presión mediante sus propiedades micro-estructurales se aplica la técnica de W&H para estimar los parámetros micro-estructurales de los tubos de presión en desarrollo. Dado que la aplicación de la técnica W&H a materiales texturados excede sus límites de aplicación se han incluido en el estudio tres probetas correspondientes a las tres direcciones principales de cada tubo de presión. De esta forma se puede estimar el grado de coincidencia entre las predicciones micro-estructurales correspondientes a cada dirección principal

Un primer resultado es la estimación de las diferencias semicuantitativas entre tubos de diferente condición micro-estructural, figura 2 a. Por ejemplo, la microdeformación de un tubo laminado es 7 veces mayor que la del tubo extrudido y la de un tubo terminado es aun 3 veces superior a la del tubo extrudido.

Por otra parte, la figura 2 b, muestra que una única recta de W&H puede representar los resultados de las probetas correspondientes a las direcciones transversales de los tubos de presión evaluados con un aceptable coeficiente de regresión. Los parámetros microestructurales de estos tres tubos de presión están resumidos en la Tabla 4.

REFERENCIAS

- 1) Canada Enters the Nuclear Age, McGill-Queen's University Press, AECL. 1997, ISBN 0-7735-1601-8
- 2) Extruded, Cold Worked and Autoclaved Zr-2,5%Nb Pressure Tubes, Retube, RT-31110-ts-001 Rev. 2
- 3) Studies of microstructural imperfections of powdered Zirconium-base alloys, P.S. Chowdhury, A. Sarkar, P. Mukherjee, N. Gayathri, M. Bhattacharya, P. Barat, Material Characterization 61, 2010, pp.1061-1065
- 4) G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall. 1.22(1953)
- 5) Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, R.L. Snyder, J. Fiale, H. J. Bunge, IUCr Monographs on Crystallography- 10, Oxford Science Publications, 1999.
- 6) X-ray diffraction broadening effects in materials characterization, G. Kimmel; D. Dayan, pp. 699-727 : Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, R.L. Snyder, J. Fiale, H. J. Bunge, IUCr Monographs on Crystallography-10, Oxford Science Publications, 1999.
- 7) X-Ray Diffraction, Procedures, H.P. Klug, L.E Alexander, John Wiley and Sons, Inc. 1954.

FIGURAS

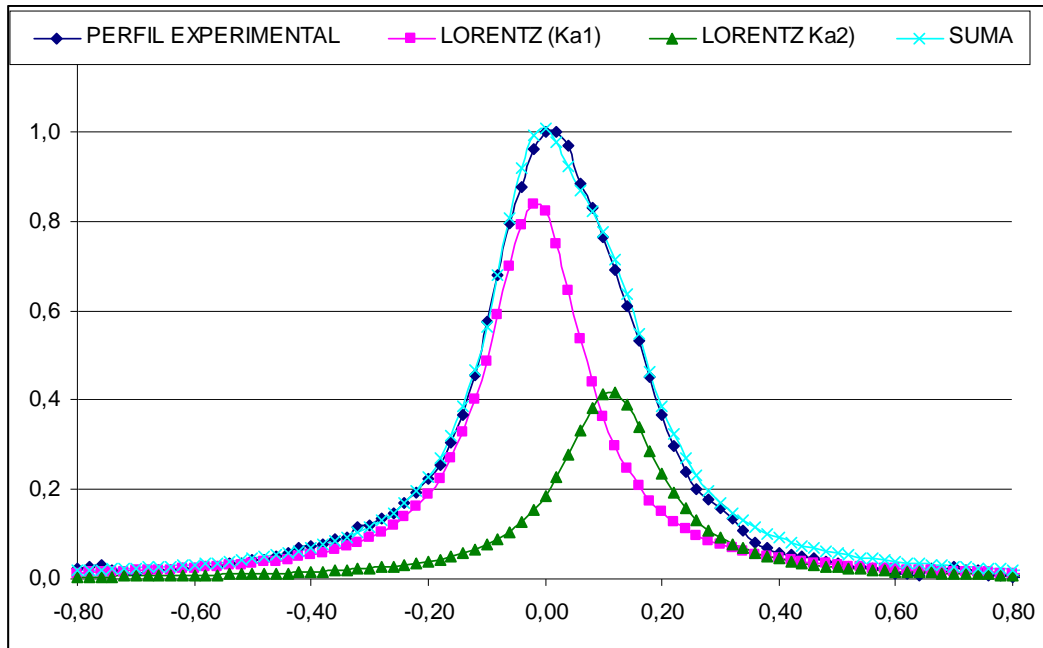


Figura 1a. Perfil de líneas de difracción, su ajuste por Lorentz y curva suma de las dos funciones de Lorentz correspondiente al ángulo de Bragg $2\theta = 31,93^\circ$ de un tubo de presión en dirección radial, extremo cabeza, $w = 0,034$

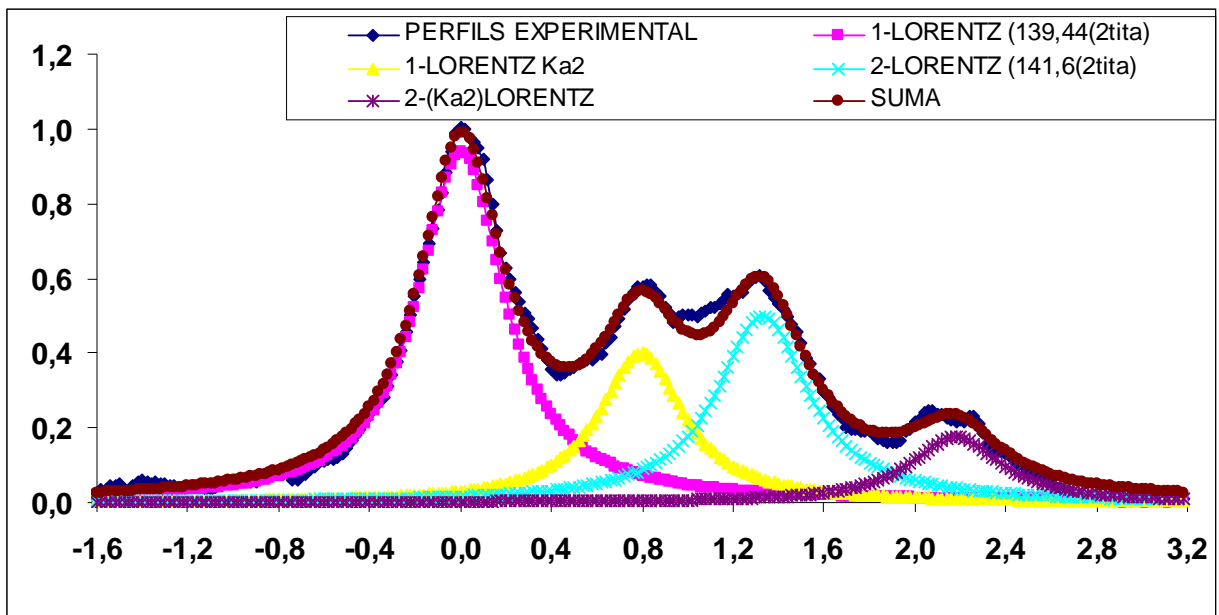


Figura 1b Ejemplo del caso de dos líneas de difracción cercanas y consecutivas del tubo extrudado MC El ajuste total por cuatro funciones de Lorentz para ambas líneas es $\sum [\chi^2(2\theta_i)] = 1,36.$, correspondientes a los picos de difracción $139,44(2\theta)$ y $141,6(2\theta)$, Los anchos a altura mitad son $0,46$ y $0,49$, respectivamente

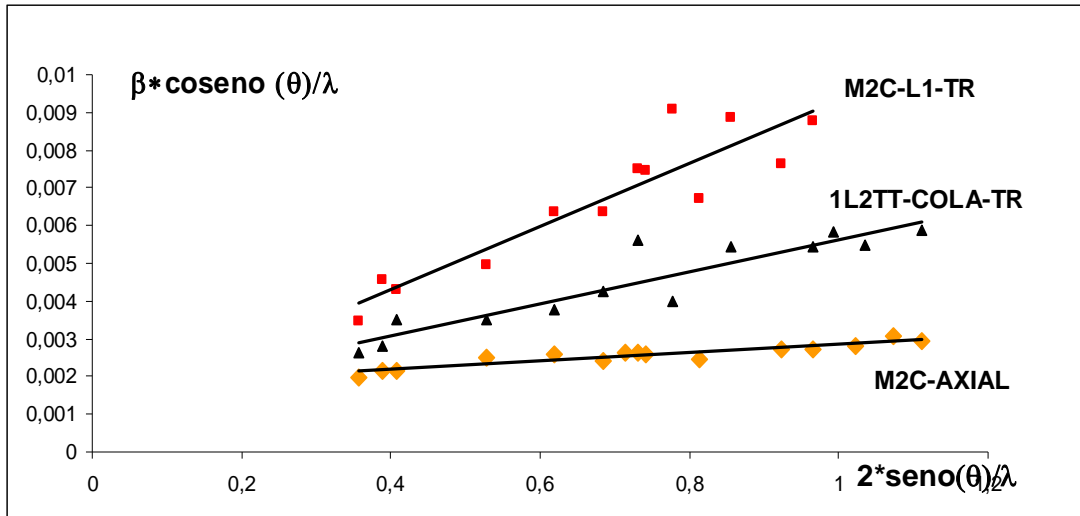


Figura 2a Rectas de W.H del tubo extrudado de Zr-2,%Nb, correspondiente a i) la partida M2, ii) Primera Laminación (M2L1) y iii) Tubo de Presión terminado en dirección transversal, extremo cola.

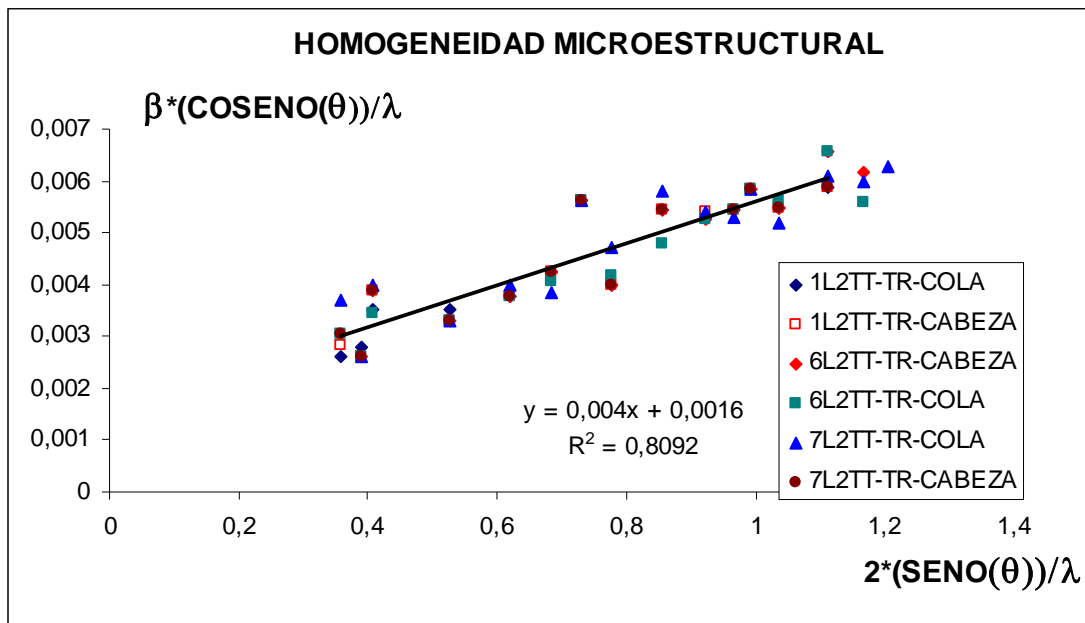


Figura 2b. Resultados experimentales del ancho de línea a mitad de altura ordenados según la recta de W.H correspondientes a los tubos de presión obtenidos a partir de tubos extrudados importados. Las diferencias entre los dominios de difracción y la deformación microestructural de las dos rectas trazadas son 50nm y 63 nm y 0,018 y 0,02 , respectivamente

TABLA 1: Rango de variación del coeficiente η de micro-deformación de diferentes condiciones metalúrgicas del Zircaloy-4 y su relación con un material de referencia. NIST SRM1976a (Al_2O_3)

NIST SRM1976a (Al_2O_3)	Zircaloy-4 Templado (RADIAL)
DOMINIO(ϵ_β) (nm)= 167 DEFORMACIÓN (η) = 0,0012 $R^2 = 0,94$	DOMINIO (ϵ_β) (nm)= 200 DEFORMACIÓN (η) = 0,0072 $R^2 = 0,915$
Polvo de Zr-4 Recristalizado DOMINIO(ϵ_β) (nm)= 110 DEFORMACIÓN(η)= 0,0026 $R^2 = 0,77$	Virutas No Recocidas de Zr-4 (POLVO) DOMINIO(ϵ_β) (nm) = 24 DEFORMACIÓN(h)= 0,0272 $R^2 = 0,86$

Tabla 2 Diferencia en tamaño de dominio de difracción coherente y micro-deformación entre las tres dimensiones principales del tubo de presión 6 L2TT.

IDENTIFICACIÓN	TAMAÑO DE DOMINIO (η), (nm)	MICRO-DEFORMACIÓN (ϵ)	COEFICIENTE DE REGRESIÓN (R^2)
TRANSVERSAL COLA	53	0,0019	0,77
TRANSVERSAL CABEZA	62,5	0,0020	0,81
RADIAL COLA	70	0,0021	0,87
RADIAL CABEZA	53	0,0023	0,80
AXIAL COLA	70	0,0025	0,89
AXIAL CABEZA	100	0,0026	0,85

TABLA 3: Reproducibilidad de las características microestructurales en los dos extremos de tres tubos de presión en la dirección Transversal (TR). Los valores de η y de ϵ fueron calculados mediante la recta de W&H

IDENTIFICACIÓN	TAMAÑO DE DOMINIO(η) (nm)	MICRO-DEFORMACIÓN (ϵ)	COEFICIENTE DE REGRESIÓN (R^2)
1L2TT-COLA- TR	70	0,0021	0,85
1L2TT-CABEZA TR	70	0,0021	0,82
6L2TT-CABEZA TR	65	0,0021	0,85
6L2TT COLA TR	70	0,00205	0,85
7L2TT COLA TR	50	0,0018	0,80
7L2TT CABEZA TR	60	0,0020	0,81

TABLA 4: Valores del ancho a altura mitad entre los extremos del tubo de presión 7 L2TT en tres direcciones principales . No se observan diferencias sistemáticas entre los extremos (en amarillo valores máximos en cada dirección)

2θ(°)	7 L2TT-RADIAL		7 L2TT-AXIAL		7 L2TT-TRANSV	
	CABEZA	COLA	CABEZA	COLA	CABEZA	COLA
31,97	0,17		0,13	0,13	0,14	0,17
34,84	0,156	0,144	0,14	0,14	0,12	0,12
36,53	0,144	0,26	0,18	0,18	0,18	0,186
48,01	0,2	0,21	0,16		0,16	0,16
56,97	0,22	0,21	0,21	0,2	0,19	0,2
63,58	0,244	0,244	0,22	0,22	0,22	0,2
66,84	-----		0,26	0,22		0,3
68,55	0,26	0,26	0,3	0,3	0,3	
69,60			0,26	0,22		
73,57	0,24	0,24			0,22	0,26
77,64						
82,46	0,32	0,32			0,32	0,34
90,57						0,34
93,53			0,35			
96,11		0,36		0,42	0,36	0,35
99,91	0,38	0,38			0,4	0,4
103,94						
105,80	0,4				0,4	0,38
108,89						
111,40			0,46	0,46		
117,71	0,6	0,6	0,7	0,68	0,5	0,52