

# EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA CRISTALINA EN LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN DE COMBUSTIBLES Y COMPONENTES INTERNOS DE REACTORES NUCLEARES DE POTENCIA

**Palabras clave:** Ciclo de combustible, tecnología, circonio, metalurgia, textura, difracción.  
**Key words:** Fuel cycle, technology, zirconium, metallurgy, texture, diffraction .

El desarrollo de la metalurgia en la Argentina en los últimos sesenta años vio el paso y transformación de las prácticas tradicionales del ancestral “arte-tecnológico” metalúrgico a la metodología científica. El uso del método fenomenológico<sup>[1]</sup> ha sido y sigue siendo aplicado a través de técnicas de ensayos de materiales que, pese a sus limitaciones, son de fundamental importancia e ineludible aplicación para caracterizar propiedades en los materiales estructurales derivados de las etapas de un proceso de fabricación. No obstante ello, el avance tecnológico hace que actualmente las técnicas de difracción nos acerquen a la descripción atomística de las propiedades deseadas para el material orientadas a una determinada aplicación. En este contexto en el presente trabajo se han aplicado tres técnicas basadas en la difracción: difracción de rayos X, difracción de electrones retrodispersados y difracción de neutrones, para describir la misma propiedad en un policristal, la textura cristalina<sup>[2]</sup>. Esta propiedad es particularmente importante en las aleaciones de circonio de uso nuclear, ya que la anisotropía intrínseca derivada de su estructura hexagonal<sup>[3]</sup> se transforma en macroscópica luego de los procesos de deformación, determinando las propiedades mecánicas del componente terminado necesarias en su misión de seguridad. El trabajo destaca la complementariedad y especificidad de cada técnica y nos aproxima a describir las propiedades mecánicas de un componente a través de los cambios geométricos que experimenta la materia prima durante un proceso de conformado plástico.

■ **G. Juárez<sup>(1)</sup>, C. Buioli<sup>(1)</sup>, A. V. Flores<sup>(1)</sup>, M. Dellagnolo<sup>(1)</sup>, J. Santisteban<sup>(2)</sup>, M. A. Vicente Alvarez<sup>(2)</sup>, D. Azzinari<sup>(1)</sup>, D. Bianchi<sup>(1)</sup>, A. Revesz<sup>(3)</sup>, M. Hoffman<sup>(4)</sup>, T. Ungar<sup>(5)</sup>, P. Vizcaíno<sup>(1) (\*)</sup>**

(1) Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio, Centro Atómico Ezeiza, CNEA, Argentina

(2) Departamento de Física de Neutrones, Centro Atómico Bariloche, CNEA/CONICET, Argentina

(3) Materials Physics Department, Eötvös University, Budapest, Hungría

(4) Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Alemania

(5) University of Manchester, School of Materials, Reino Unido

E-mail: (\*) vizcaino@cae.cnea.gov.ar

The development of the metallurgy in the last sixty years in Argentina assisted to a transformation of the traditional metallurgy into the materials science. The use of the phenomenological method was and continues being applied through the mechanical tests to characterize structural materials properties. However, the technological progress let us to get closer to an atomistic description of the desired material properties for a specific application. In this framework, in the present work three diffraction based techniques were applied: X-ray diffraction, electron backscattered diffraction and neutron diffraction, in order to describe the same property of a policristal, the crystalline texture. This property is particularly important for the zirconium based alloys since the intrinsic anisotropy derived from the hexagonal structure of the room temperature equilibrium phase ( $\alpha$ -Zr) becomes a macroscopic property after the deformation processes, determining the mechanical properties of the nuclear component. This work highlights the complementarity and specificity of each technique and bring us closer to describe mechanical properties through the geometrical changes into which the raw material goes during the plastic forming transformations.

## ■ INTRODUCCIÓN

Desde que nuestro país decidió ingresar al campo de la tecnología nuclear para la generación eléctrica, a principios de los años 50', en la Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA, paulatinamente se pusieron en marcha las líneas de desarrollo científico-tecnológico que permitirían, además de hacerse poseedor de las instalaciones nucleares, lograr toda la autonomía tecnológica posible en este campo. El desarrollo de una tecnología sofisticada y compleja como la nuclear requirió la formación de recursos humanos especializados en diversas áreas junto con el desarrollo de laboratorios e instalaciones piloto para implementarla.

En metalurgia esto significó introducir la práctica tradicional al conocimiento y metodología científica. Implicó, además, iniciarse en el conocimiento de metales y aleaciones especiales que son esencialmente desconocidas fuera del ámbito nuclear: la tecnología del uranio y en el caso que nos ocupa en el presente trabajo, la de las aleaciones de base circonio, utilizadas para fabricar la estructura del combustible nuclear así como otros componentes internos del reactor, debido a la feliz combinación de buenas propiedades mecánicas, buen comportamiento frente a la corrosión y baja sección eficaz de captura neutrónica<sup>[4]</sup>.

Desde finales de los años 50' el Profesor J. A. Sabato, con su brillantez y dinamismo creó, organizó y dirigió la División Metalurgia (más tarde Departamento) y luego la Gerencia de Tecnología del Centro Atómico Constituyentes, cuya expresión tecnológica unificada en el área nuclear del circonio comenzó a principios de los años 70' con el denominado "Proyecto PPFAE" (Pro-

yecto Planta Piloto Fabricación de Aleaciones Especiales) en el Centro Atómico Ezeiza.

Este grupo liderado entonces por el Ing. J. C. Almagro tuvo como objetivo desarrollar la tecnología que permitiera cerrar el ciclo de fabricación de combustibles nucleares en nuestro país. El proyecto era coordinado técnicamente por el Dr. A. D. Banchik, quien se ocupaba además de dirigir el laboratorio de materiales, los procesos de deformación en caliente y los aspectos científicos del mismo, mientras que el Ing. A. Leyt desarrollaba los procesos de fundición, el Ing. O. Lanzos los de laminación<sup>[5]</sup> en frío y el Ing. R. M. Volpi se implicaba en los diversos desafíos tecnológicos que iban surgiendo. El proyecto culminó con el desarrollo de la tecnología de producción de las vainas de Zircaloy-4<sup>[6]</sup> para los combustibles de las Centrales Nucleares. Simultáneamente se construía el complejo industrial que hoy forman las empresas mixtas FAE SA (Fabrica de Aleaciones Especiales) a cargo del Ing. J. Kittl que en paralelo con CONUAR (Combustibles Nucleares Argentinos), son las actuales proveedoras de los combustibles y otros componentes nucleares de nuestras tres centrales en operación, Atucha I, II y Embalse.

## ■ CUBRIR LA DISTANCIA ENTRE SABER Y SABER HACER

Los procesos de fabricación metalúrgicos implican transformaciones geométricas de la materia prima (normalmente lingotes, chapas, tubos, barras o, como en nuestro caso, esponja de circonio) que conllevan aparejadas transformaciones de la microestructura del material que afectan significativamente sus propiedades. Desde el comienzo de este proyecto y a lo largo de la década de los 70' los tecnólogos argentinos buscaron afanosamente, a ve-

ces en forma cuasi-detectivesca, el "know how"<sup>[7]</sup> para desarrollar la fabricación de las vainas (tubos de pared fina) de elementos combustibles en el país, conocimiento que luego fue transferido a FAE SA. Ese conocimiento es imprescindible para alcanzar primero las propiedades especificadas en el diseño de uso, ya sean vainas de elementos combustibles u otro componente nuclear, y luego para la solución autónoma de problemas de fabricación o de un cambio del material demandado por el usuario, ya que en este campo tecnológico la prueba y error suele tener un alto costo.

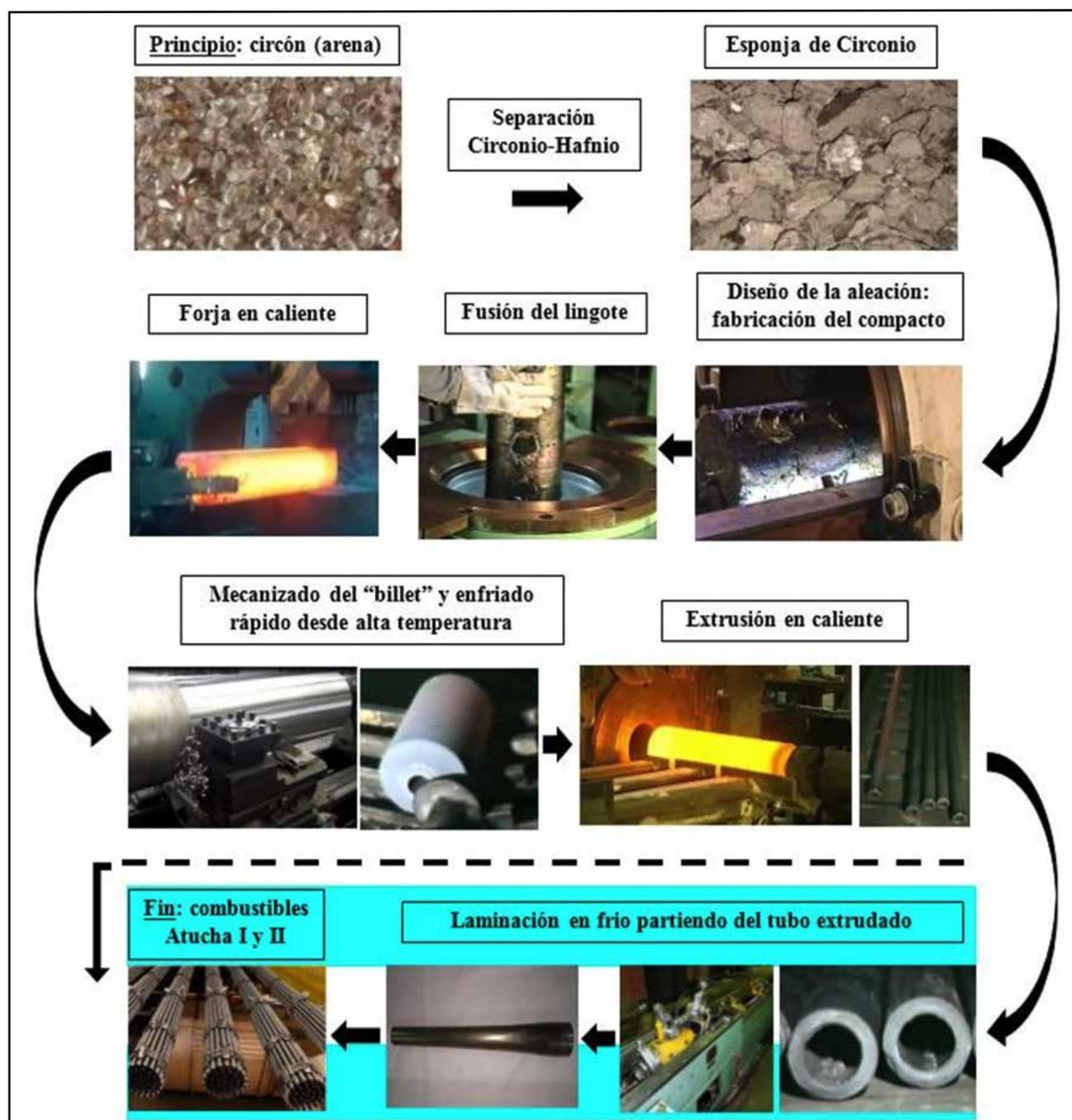
Si bien cumplir con las especificaciones técnicas es una condición necesaria, en muchos casos expresan el umbral aceptable de propiedades para comenzar a fabricar y cuya mejora es deseable, ya que siempre los avances tecnológicos o competitivos requieren disminuir la dispersión de valores de una propiedad, eliminar gradientes de la misma en la geometría del componente o modificar radicalmente la misma. Se trata de optimizar la calidad de producto, la economía en los procesos para obtenerlo y eventualmente afrontar los cambios necesarios por no haberse observado un comportamiento satisfactorio durante operación. De manera que el "empirismo" impone un límite al desarrollo que solo se supera avanzando en el conocimiento de las leyes físicas que dan sustento a estas recetas, ya sea para mejorarlas o eventualmente reemplazarlas. En este contexto nuestro departamento, heredero de la escuela creada por el Prof. Sabato y su grupo de colaboradores hace más de 60 años, continúa el desarrollo de la tecnología de las aleaciones base circonio y la generación del más amplio conocimiento del mismo a través del uso de las más modernas técnicas de microanálisis que permiten arrojar luz sobre

las transformaciones que sufren las microestructuras y sus propiedades innovando, dando respaldo a la fabricación y a su vez respuesta a las desviaciones que ocurren en los procesos productivos de manera de alcanzar un dominio acabado en el diseño y en la calidad del producto final.

## ■ DESDE LA ARENA AL COMBUSTIBLE NUCLEAR

La elaboración de las aleaciones de circonio es relativamente compleja y aun contando con la experiencia acumulada, ya convertida en exigentes especificaciones de fabricación y control de procesos,

cada etapa desde la obtención del circonio hasta la vaina del combustible nuclear requiere un formidable respaldo científico. El proceso comienza a partir del mineral silicato de circonio,  $ZrSiO_4$  (un tipo de "arena"), del cual mediante un proceso denominado Kroll<sup>(8)</sup> se obtiene cloruro de circonio,  $ZrCl_4$ . Esta sal



**Figura 1.** Etapas del ciclo del combustible nuclear. Desde la arena de circón (mineral) hasta el combustible nuclear (último cuadro). La línea de puntos indica las etapas del proceso de fabricación que se realizan a escala industrial en nuestro país actualmente.

es procesada para separar el circonio del hafnio, los cuales se hallan combinados en la naturaleza debido a sus propiedades químicas similares. No obstante la similitud de su comportamiento químico esta separación es necesaria porque el hafnio, a diferencia del circonio, posee una gran sección eficaz de captura neutrónica, al punto de ser utilizado como absorbente para parar su funcionamiento en ciertos reactores. Finalmente el cloruro de circonio es reducido para obtener la esponja de circonio: el punto de partida de la fabricación de las aleaciones. Junto con la esponja y los elementos de adición para la aleación diseñada se fabrica un compacto prensando el material. Varios compactos se sueldan formando un electrodo que se funde al vacío en hornos de arco eléctrico, este proceso se repite tres o cuatro veces para obtener los lingotes de la aleación. Estos son forjados a alta temperatura, enfriados rápidamente, mecanizados, extrudados también a alta temperatura ( $<850^{\circ}\text{C}$ ) y finalmente laminados en frío para obtener tubos, chapas u otros semi-terminados. El diagrama de flujo de la Figura 1 nos permite tener una visión sintética cualitativa del enlace de todo el proceso.

A mediados de los años 80' la CNEA ya había desarrollado todo el ciclo de fabricación del combustible nuclear a escala piloto desde el mineral hasta la vaina de Zircaloy-4, la aleación de circonio utilizada en nuestros reactores para fabricar la estructura del combustible que contiene al uranio (óxido de uranio,  $\text{UO}_2$ ), es decir, el combustible nuclear propiamente dicho. No obstante ello, debido a razones de escala<sup>1</sup> y costos comerciales no fue posible cerrar el ciclo a escala industrial. Debido a esto la fabricación del combustible nuclear en nuestro país comienza con la laminación en frío de un tubo denominado TREX<sup>91</sup> de Zircaloy-4

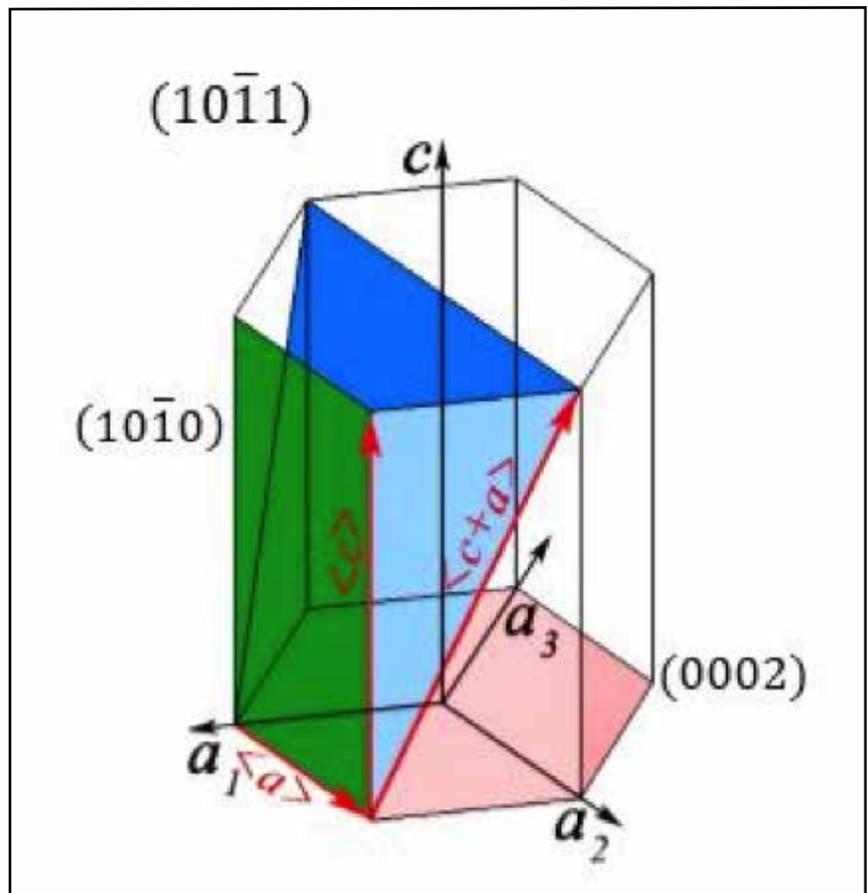
que se adquiere en el mercado internacional. Esta tecnología, basada en la capacidad de transformar un tubo de pared gruesa (7,0 mm) en un tubo de pared delgada ( $\sim 0,6$  mm) requiere, como todas las etapas del proceso, de un sólido respaldo científico para mantenerse competitiva. Esta es la etapa de la que nos ocuparemos en el presente trabajo.

### ■ DEFORMACIÓN, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS

Los estudios realizados por E. Tenckoff mostraron que, a diferencia de lo que sucede cuando se deforma el sistema cristalino cúbico, en los metales de estructura hexagonal la baja disponibilidad de sistemas de deformación por deslizamiento, su

distribución asimétrica y las estrictas relaciones de orientación cristalográfica del sistema de deformación por maclado resultan en una fuerte orientación preferencial de los cristales del policristal<sup>2</sup> que forman la microestructura de la aleación. Este proceso de reorientación cristalina denominado textura de deformación determina una igualmente fuerte anisotropía en las propiedades mecánicas que se expresa en la geometría del componente y es utilizada para optimizar sus propiedades en ciertas direcciones en las cuales las cargas que deberá soportar son mayores.

Por debajo de los  $850^{\circ}\text{C}$  la fase de equilibrio para el circonio y sus aleaciones es la  $\alpha\text{-Zr}$  de estructura hexagonal compacta (hcp). Dado



**Figura 2.** Sistemas de deslizamiento más observados en la fase  $\alpha\text{-Zr}$  a bajas temperaturas. Se indican los planos prismáticos de primer orden  $(10\bar{1}0)$ , basal  $(0002)$  y piramidal de primer orden  $(10\bar{1}1)$  de la celda hexagonal.

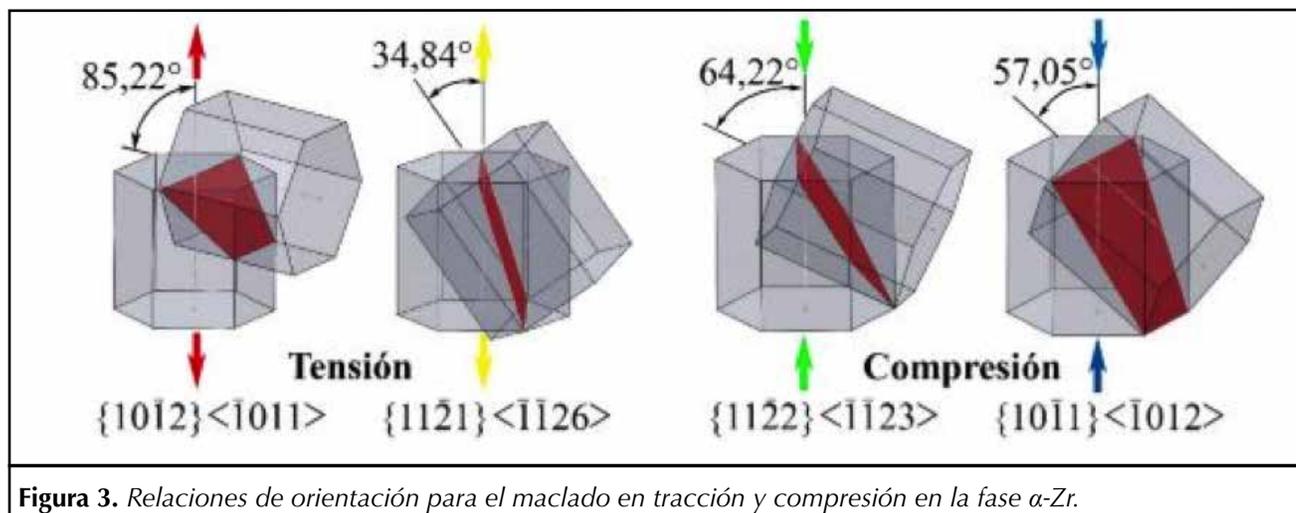


Figura 3. Relaciones de orientación para el maclado en tracción y compresión en la fase  $\alpha$ -Zr.

que los procesos intermedios y finales de deformación plástica se realizan por debajo de esta temperatura, estos afectan fuertemente la textura final. La complejidad de este sistema impide analizar los procesos de deformación de modo general como ocurre con aquellos del sistema cúbico, dado que en los hcp la activación de los sistemas de deslizamiento depende de su relación  $\langle c \rangle / \langle a \rangle$ , Figura 2. Esta es 1,593 para la fase  $\alpha$ -Zr ( $<1,633$ , relación ideal en el modelo de esferas rígidas<sup>3</sup>). Para este caso particular de temperaturas relativamente bajas ( $<500^\circ\text{C}$ ) se ha observado la activación del deslizamiento para la deformación en los planos prismáticos de primer orden y en el plano basal, en las direcciones de la forma, mientras que en regiones de alta concentración de tensiones como bordes de grano, también se observan trazas de deslizamiento sobre planos piramidales de la forma, Figura 3.

Por otra parte, la deformación con componente  $\langle c \rangle$  se ha explicado en términos de maclado en planos piramidales de primero y segundo orden bajo condiciones de tracción y compresión, Figura 3. Aunque el maclado no permite altas tasas de deformación tiene un rol esencial en la creación de textura, ya que las rotaciones que implican ge-

neran reorientaciones que favorecen el deslizamiento y consecuentemente permiten mayores deformaciones.

#### ■ EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA EN UN PROCESO DE DEFORMACIÓN

Los cambios de orientación que provoca el maclado y la activación de los citados sistemas de deslizamiento son responsables de la rotación de la microestructura durante los procesos de laminación. La anisotropía de la estructura hexagonal se manifiesta esencialmente en la orientación del eje  $\langle c \rangle$  (o polo  $\langle c \rangle$ ), normal a los planos de la familia (0002), de existencia real<sup>4</sup> en la estructura. De modo que la textura de los materiales hexagonales se caracteriza siguiendo las rotaciones de este polo.

Como se observa en el diagrama de la Figura 4.a), en la laminación de tubos el tubo materia prima, limitado por los rodillos de laminación (externamente) al avanzar y comprimirlo y el mandril (internamente), fijo, obligan al material a fluir hacia adelante en dirección axial. En este proceso la reducción de área de la sección axial del tubo está determinada por sus reducciones de espesor y diámetro.

La forma más común de caracterizarlo tecnológicamente consiste en combinar ambas reducciones en un solo parámetro que expresa el cociente entre las deformaciones verdaderas observadas en diámetro y espesor. Este es el denominado parámetro o factor Q y es utilizado para diseñar secuencias de laminación de tubos. En términos de la coordenada radial de un sistema cilíndrico, Q se expresa:

$$Q = \frac{\ln \left[ \frac{R_0^2 - r_0^2}{R^2 - r^2} \right]}{\ln \left[ \frac{\rho_0}{\rho} \right]} - 1, \text{ ecuación [1]}$$

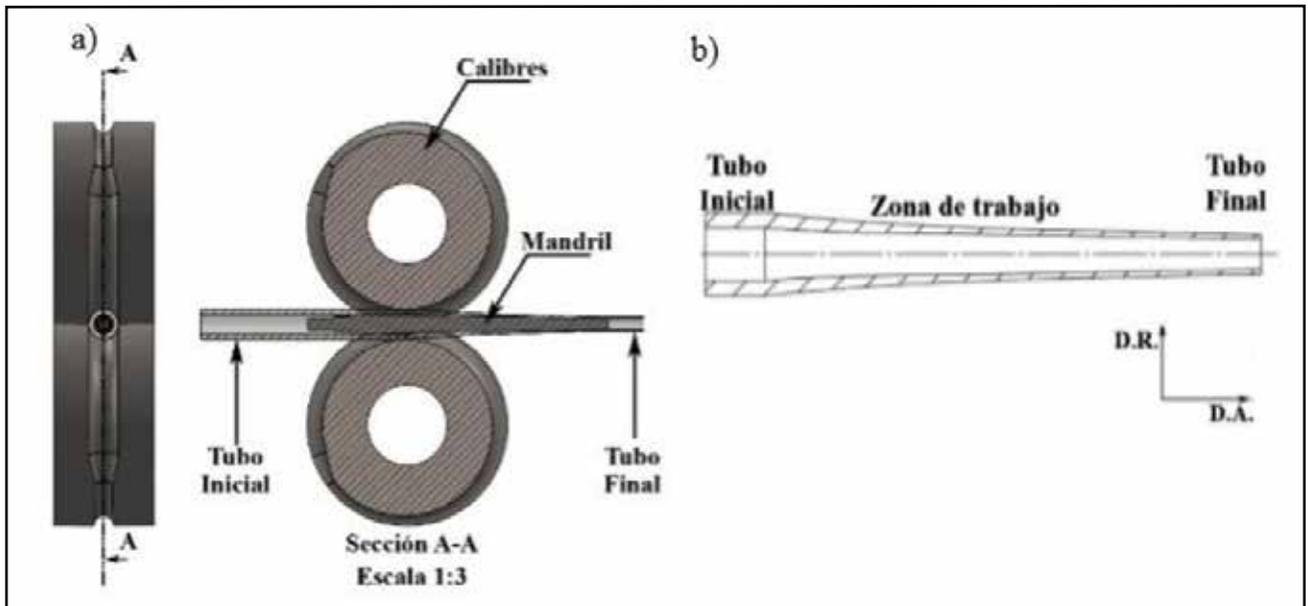
donde:

$R_0$  y  $r_0$  = radio inicial externo e interno respectivamente

$R$  y  $r$  = radio final externo e interno

$\rho_0$  y  $\rho$  = distancia radial a un elemento de volumen del tubo antes y después de la deformación plástica.

Si  $Q > 1$ , la reducción del espesor domina sobre la de diámetro, las fuerzas radiales de compresión predominan también. En este caso los citados mecanismos de defor-



**Figura 4.** a) Perfil de laminación, rodillos y cuello deformado y canaleta del rodillo. b) Esquema de la zona de trabajo en el proceso de deformación en frío (izq.).

mación tienden a rotar las celdas hexagonales del circonio o las normales al plano basal (dirección  $\langle c \rangle$ ) hasta alcanzar orientaciones de 25°-35° alrededor de la dirección radial del tubo pero contenidos mayoritariamente en el plano radial-circunferencial. Si  $Q < 1$  la reducción en diámetro es dominante. En este caso las fuerzas compresivas predominan en la dirección circunferencial y los mecanismos de deformación tienden a rotar los prismas hacia la dirección circunferencial del tubo. Si  $Q \approx 1$  los polos  $\langle c \rangle$  tienden a distribuirse en todo el plano radial-tangencial (textura de fibra). Sea cual fuere el caso, estas reorientaciones del polo  $\langle c \rangle$  en el plano radial-tangencial son muy débilmente afectadas por tratamientos térmicos usados para relevar de tensiones en el material (400-500°C) o bien recristalizarlo (600-700°C), con lo cual, la textura de deformación puede controlarse definiendo convenientemente  $Q$  en cada etapa de laminación.

Los tubos TREX tienen textura circunferencial (polo  $\langle c \rangle$  circunferencial) producto de la relación de

extrusión con que se obtienen. El proceso final implica una sucesión de pasos de laminación en frío separados por tratamientos térmicos de recristalización<sup>[10]</sup> completa o parcial (el final) hasta alcanzar las dimensiones y propiedades requeridas en la especificación técnica.

#### ■ LA IMPORTANCIA DEL CONTROL DEL FACTOR Q EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN

Las propiedades mecánicas de la vaina se van degradando debido a las severas condiciones ambientales de operación en el reactor y los procesos asociados a la corrosión juegan un rol importante en ello. La alta temperatura generada por la fisión del uranio y el contacto de la superficie externa de la vaina con el agua refrigerante que extrae el calor favorece la corrosión, siendo sus productos óxido de circonio e hidrógeno. Parte del hidrógeno generado por la oxidación ingresa al metal para formar precipitados de hidruro de circonio, fase frágil que deteriora sus propiedades mecánicas. Este proceso no se puede evitar pero,

dada la morfología de tipo plaqueta de estos precipitados, la solución tecnológica que se ha encontrado es lograr que las plaquetas precipiten en la vaina en la dirección circunferencial de la misma en lugar de en la dirección radial, dado que en este último caso una plaqueta podría favorecer la propagación radial de una fisura a través del espesor la vaina presurizada<sup>5</sup>. Debido a que la orientación de las plaquetas queda determinada por la dirección de las tensiones internas del material, los valores del factor  $Q$  determinan además la orientación de los hidruros: un valor de  $Q$  en el que preponderen las deformaciones de compresión de la pared del tubo ( $Q > 1$ ) favorecerá la precipitación de hidruros circunferenciales (2<sup>do</sup> Informe Combustible CAREM). Este es otro de los motivos por los que se requiere controlar el factor  $Q$ , lo que lo convierte en un importante parámetro de diseño.

En la descripción previa se ha planteado inicialmente el enfoque cristalográfico (atomístico) que permite predecir el comportamiento general de la microestructura del

TREX durante el proceso de laminación. Por otra parte, la descripción tecnológica a través de Q permite controlar el desarrollo de la textura y de la orientación de los hidruros a través del modo en que se realizan los cambios dimensionales. La distancia que existe entre la descripción cristalográfica de lo que ocurre en cada cristalito individual del policristal y la descripción tecnológica debe ser cubierta con el uso de técnicas experimentales precisas que den cuenta de la evolución local de propiedades como la textura, las tensiones internas generadas al material, la creación de defectos cristalinos (alteraciones en el ordenamiento atómico) producto de la deformación plástica (dislocaciones<sup>[11]</sup>) y un modelo teórico que se alimente con estos datos experimentales y lo describa cuantitativamente. En este contexto, el presente trabajo está orientado a mostrar resultados de los trabajos experimentales que se realizan para alcanzar una descripción acabada de la evolución de la microestructura durante los procesos de conformación plástica.

## ■ MATERIALES

## ■ EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

El material analizado corresponde a un TREX de Zircaloy-4 de tres proveedores internacionales. Estos tubos se obtienen a través de procesos similares, sin embargo, luego de la extrusión son laminados en frío en porcentajes diferentes y debido a eso también difieren sus dimensiones finales, Tabla 1.

Las vainas se fabrican normalmente en tres etapas de laminación en frío. El esquema de la Figura 4.b) muestra la primera de ellas, en la que se describe la denominada zona de trabajo. A lo largo de esta zona la deformación de diámetro y espesor produce un 80% de reducción de la sección axial del tubo en solo 40 cm de longitud. Aquí las reducciones de diámetro y de espesor son significativas y comparables en magnitud. En la Figura 5 se esquematizan la for-

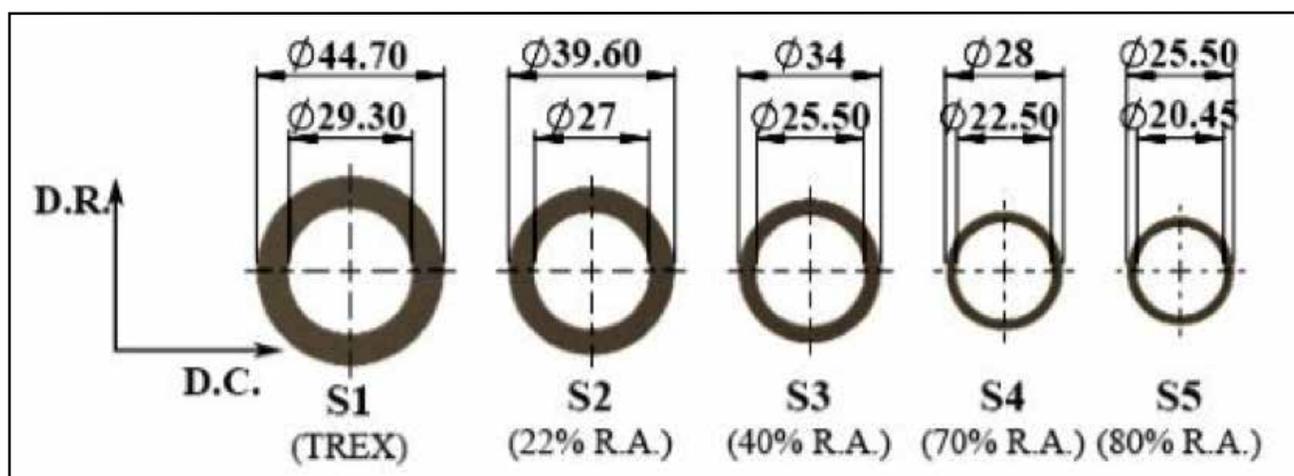
ma, dimensiones y posiciones de las muestras tomadas para realizar estudios microestructurales.

La microestructura del TREX es de recristalización completa, de manera que sus propiedades mecánicas y microestructura quedan definidas por un tratamiento térmico final de recristalización. Dado que no hay una única ruta de fabricación para satisfacer las especificaciones técnicas del TREX, la temperatura y la duración de ese tratamiento térmico las define el fabricante. Éste normalmente dura de 2 a 4 horas y se realiza a temperaturas entre 550 y 700°C. La microestructura se observa en las metalografías de la Figura 6.

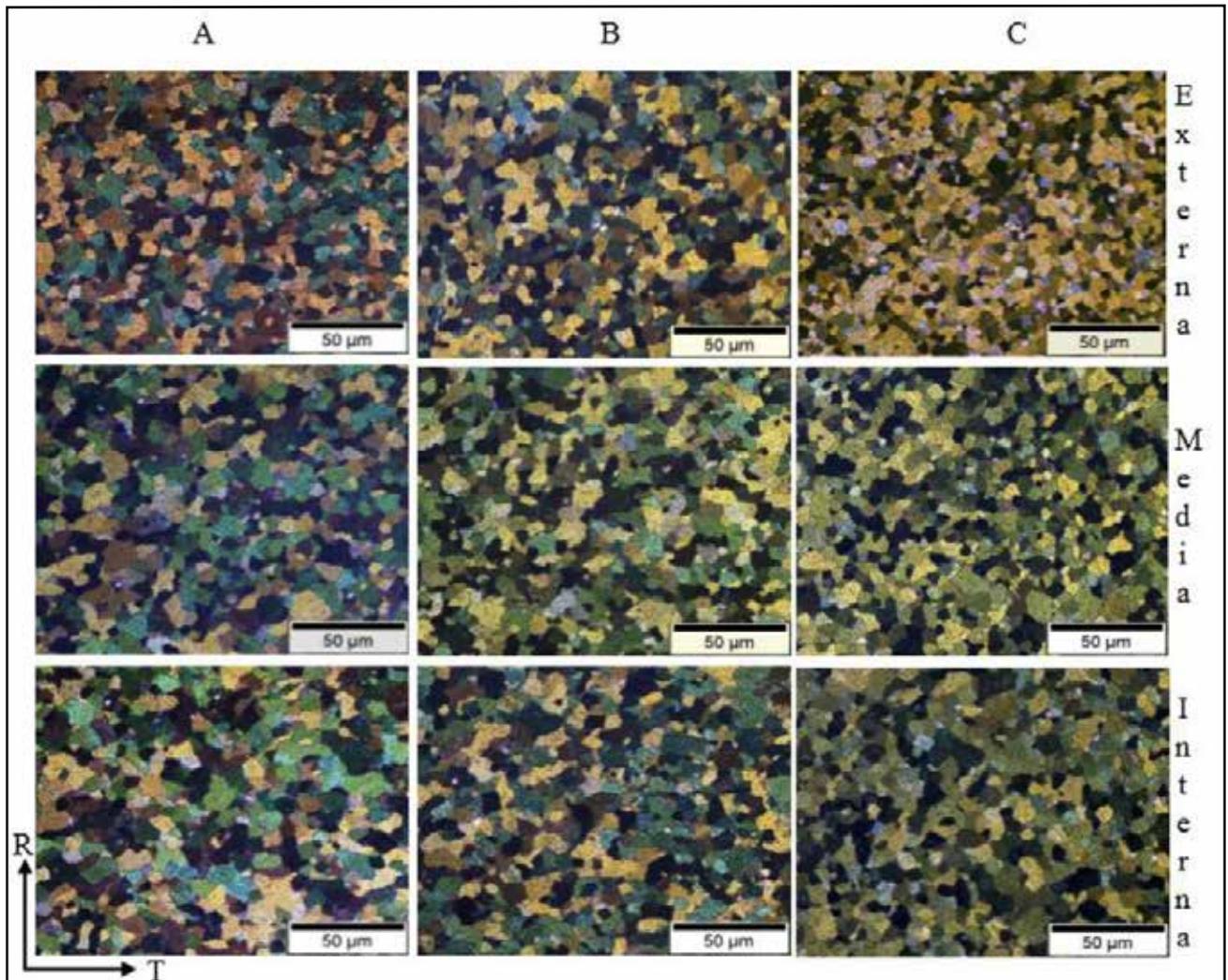
Se han realizado metalografías en tres zonas del espesor de cada tubo (interna, media y externa) y las microestructuras corresponden a la cara normal a la dirección axial (sección axial). Cualitativamente son idénticas y no se observan diferencias significativas en el tama-

**Tabla 1.** Espesores y diámetro de los tubos TREX.

Tubo	A	B	C
e (mm)	7,0	6,5	6,5
$\phi$ (mm)	44,7	50,5	50,5



**Figura 5.** Forma y dimensiones de las muestras y reducciones de área en cada caso.



**Figura 6.** Micrográficas de la sección axial de los tubos A, B, y C. Se presenta en cada columna la microestructura de cada tubo y en cada fila las posiciones en la dirección radial (espesor del tubo) donde fueron obtenidas. Los materiales están completamente recristalizados.

ño de grano. Los valores obtenidos (norma ASTM E112) confirman esto tanto para la superficie axial como para la tangencial normal, Tablas 2 y 3 respectivamente. Las diferencias manifiestan una tendencia al refinamiento de grano desde la superficie interna a la externa pero son pequeñas y se encuentran dentro de la dispersión esperada.

Conforme el proceso avanza se observan sus efectos sobre el material. En la Figura 7.a) se observa la microestructura S2 con 22% de reducción de área (Figura 5). Los granos se ven levemente deformados

y aparecen maclas de deformación<sup>[12]</sup>, un mecanismo económico energéticamente que se activa para bajas deformaciones en las estructuras compactas como la de la fase a-Zr (~2% a 3%). La Figura 7.b) muestra la microestructura de S4, altamente deformada (70%), donde los bordes de granos son difíciles de identificar. Finalmente en 7.c) se observa la microestructura de la muestra S5 (80%) ya recristalizada (2 horas a 650°C).

#### ■ PROPIEDADES MECÁNICAS

Los ensayos de dureza son un medio sencillo y rápido para seguir

la evolución de la resistencia mecánica a lo largo de un proceso de deformación plástica. La pureza del Zircaloy-4 (calidad nuclear), el hecho de ser monofásico y de un tamaño de grano pequeño hace conveniente el uso de la microdureza, técnica que provee una medida muy localizada de la propiedad. En este trabajo se determinó la microdureza Vickers con un instrumento Shimadzu en acuerdo con la norma ASTM E-384. La impronta abarcara varios granos y permite obtener una medida localizada pero representativa del volumen. Se realizaron cinco determinaciones en cada posición y

**Tabla 2.** *Tamaño de grano en la sección axial.*

Posición	A			B			C		
	TG ( $\mu\text{m}$ )	N° ASTM	Desvío Estándar	TG ( $\mu\text{m}$ )	N° ASTM	Desvío Estándar	TG ( $\mu\text{m}$ )	N° ASTM	Desvío Estándar
Interna	5,87	12,0	0,79	7,43	11,0	1,18	6,70	11,5	0,93
Media	5,53	12,0	0,91	6,70	11,5	0,92	6,40	11,5	0,85
externa	5,13	12,5	0,93	6,10	12,0	1,06	5,67	12,0	0,91

**Tabla 3.** *Tamaño de grano en la sección tangencial.*

	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Dispersión	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Dispersión
<b>Zona externa (puntos de medida)</b>				
1	4	1,3	14,7	5,5
2	4,6	1	21,8	4,6
3	4,8	1,6	20,2	10,1
Promedio	4,5	1,3	18,9	6,7
<b>Zona media</b>				
1	3,7	1,3	11	4,2
2	5,1	1,7	23,6	9
3	4,2	0,9	16,8	3,6
4	4	1,4	14,6	6,6
5	4,2	1,2	16,6	5,2
6	5,9	2,1	30,6	15,3
Promedio	4,5	1,4	18,9	7,3
<b>Zona interna</b>				
1	5,8	1,9	31,2	11,3
2	4,9	1,3	21	5,6
3	6,4	2,5	36,9	17,9
Promedio	5,7	1,9	29,7	11,6
Promedio general	4,9	1,5	22,5	8,6

los resultados obtenidos en las secciones axial y tangencial del tubo TREX se observan en los gráficos de la Figura 8.

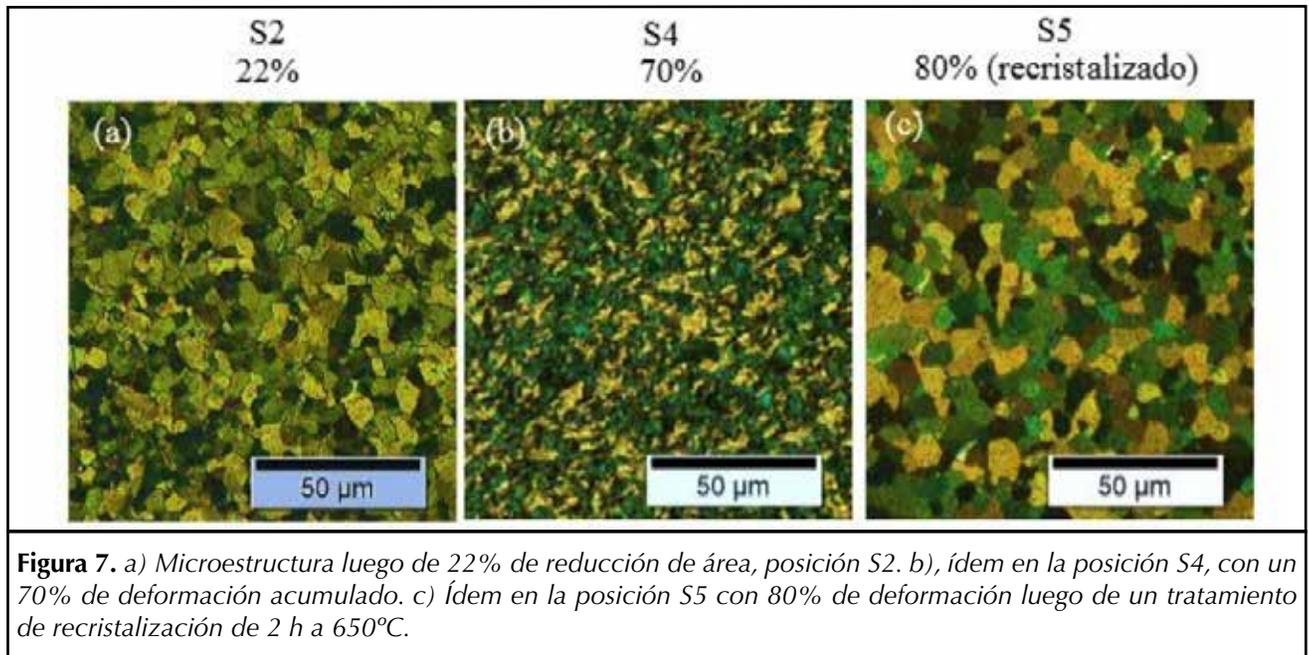
Las mediciones muestran una dispersión baja (~3%). En la superficie axial, la mayor diferencia se observa entre los materiales B y C y es de ~13 HV en promedio. Esta crece a ~16 HV en la tangencial, siendo el tubo B el más duro. Además se observan tendencias. En la superficie axial estas son algo erráticas y el material parece ablandarse

de adentro hacia afuera, contrariamente a lo que se espera con el leve refinamiento que se observa en el tamaño de grano (Tabla 2), mientras que en la tangencial la tendencia es opuesta, el endurecimiento crece de adentro hacia afuera y con una variación máxima de ~35 HV, en este caso de acuerdo a lo esperado con la tendencia de refinamiento de grano observada también de adentro hacia afuera en la Tabla 3.

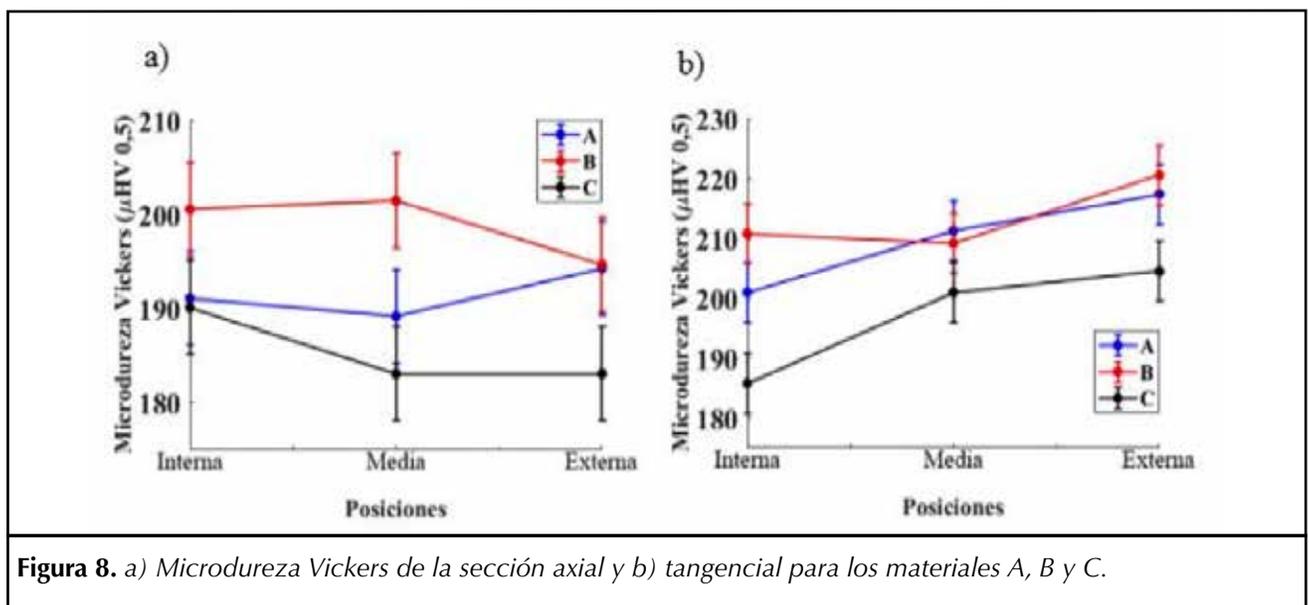
Este análisis muestra que los tres materiales difieren en su dureza en

promedio y si debemos concluir algo, estas técnicas indican que existen inhomogeneidades en los productos de los tres proveedores y que además, aun con cierta ambigüedad en los resultados, se observa un gradiente de endurecimiento a través del espesor de la pared del tubo.

Volviendo a la evolución de la microestructura con la deformación, las variaciones microestructurales que ponen en evidencia las metalografías de la Figura 7 se ven clara-



**Figura 7.** a) Microestructura luego de 22% de reducción de área, posición S2. b), ídem en la posición S4, con un 70% de deformación acumulado. c) Ídem en la posición S5 con 80% de deformación luego de un tratamiento de recrystalización de 2 h a 650°C.



**Figura 8.** a) Microdureza Vickers de la sección axial y b) tangencial para los materiales A, B y C.

mente reflejadas en las variaciones en el tamaño de grano y la microdureza a lo largo del perfil de deformaciones, Figura 9 a) y b). Las diferencias en el tamaño de grano entre S1 (0%, TREX) y S4 (70%) superan el 40%, este se recupera luego de la recrystalización (S5). La microdureza tiene un comportamiento muy similar entre S1 y S4, mostrando un incremento superior al 30% respecto del TREX (S1).

Como síntesis podemos concluir que estas técnicas clásicas de la metalurgia son aptas para caracterizar un proceso de deformación plástica y por ello son de uso habitual en el control de los mismos. También resulta claro que se encuentran en el límite de su resolución cuando se trata de analizar pequeñas variaciones de la propiedad, como ocurre con la comparación realizada entre los tubos materia prima A, B y C.

Sin embargo, subyace a estos resultados que ambas técnicas, por su naturaleza fenomenológica solo pueden medir cambios relativos de la propiedad eventualmente comparables a una referencia, es decir, no pueden explicar las causas físicas del endurecimiento. Por el mismo motivo no pueden explicarse las causas de las diferencias observadas entre los tubos A, B y C, ya que los materiales tratados térmicamente han llegado al equilibrio y todo vestigio de

la deformación de procesos previos ha desaparecido. Las técnicas sustentadas en el método fenomenológico asumen que el material es un sólido continuo e isotrópico cuyo diferencial de volumen será a lo sumo un orden de magnitud mayor que el de un grano del material ( $\sim 5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$ ). Debido a esto no pueden dar información acerca de su estructura cristalina, de su anisotropía ni tampoco de la anisotropía generada en el propio proceso de deformación. Algo similar ocurre con las dislocaciones. Esto es intrínseco al método ya que no considera la naturaleza atómica del material.

### ■ LAS TÉCNICAS BASADAS EN EL FENÓMENO DE DIFRACCIÓN

Desde el descubrimiento de la difracción de los rayos X en 1912 por M. von Laue y W. Bragg y la verificación de la estructura cristalina de buena parte de los sólidos, las técnicas de difracción se han aplicado a la resolución de sus estructuras (Cristalografía) y a la caracterización de sustancias cristalinas en química, biología, farmacología y por supuesto en metalurgia (hoy Ciencias de los Materiales). Su aplicación a

la metalurgia inicia hace más de 70 años pero tuvo un fuerte impulso a comienzos de los años 60'. Por otra parte en la década del 50' las técnicas de difracción de electrones hicieron su aparición con el desarrollo del primer microscopio electrónico. Posteriormente, con los primeros reactores de investigación, en los 70' comienza a utilizarse la técnica de difracción de neutrones. Finalmente desde los 90' la utilización y el desarrollo de aceleradores (Sincrotrones) como potentes fuentes de rayos X de gran intensidad, monocromaticidad y en algunos casos, de alta energía (rayos X duros), vinieron a completar el vasto espectro de técnicas basadas en el fenómeno de difracción de que se dispone actualmente.

De las técnicas de difracción, la de rayos X es la más utilizada debido a la gran versatilidad de los instrumentos, bajo costo relativo y alta resolución. No obstante si se requiere un análisis en una escala volumétrica representativa del sólido macroscópico (mesoscópica<sup>[13]</sup>) sin perder de vista la naturaleza atómica del sólido, un objetivo básico en las aplicaciones tecnológicas, entonces la difracción de rayos X y

la difracción de neutrones tienen un lugar de privilegio, pues permiten relacionar estas escalas dimensionales que difieren en varios órdenes de magnitud.

### ■ DETERMINACIÓN DE TEXTURA CRISTALINA

La descripción de la textura se realiza mediante figuras de polos. Una figura de polos es esencialmente un mapa de curvas de nivel de las intensidades difractadas en todo el espacio por alguna familia de planos del policristal. Lógicamente el mapa necesita ser orientado respecto de un sistema de coordenadas relevante para vincularlo a la geometría del objeto en estudio. Por razones de simetría relacionadas con la capacidad del cerebro humano de reconocerlas, el sistema de ejes principales del cuerpo (Figura 10) es fuera de toda duda el más conveniente para realizar estas representaciones.

Se obtuvieron figuras de polos de los tres tubos A, B y C. Dado que se conoce por la especificación técnica que la textura de estos tubos es circunferencial (el eje de los prismas hexagonales está orientado en la di-

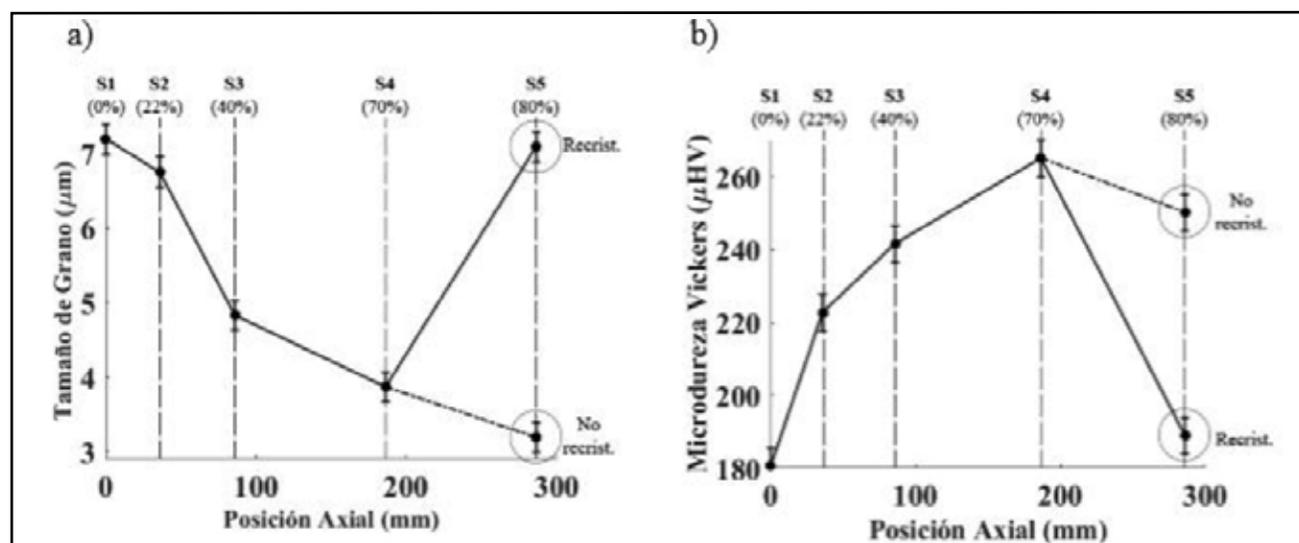
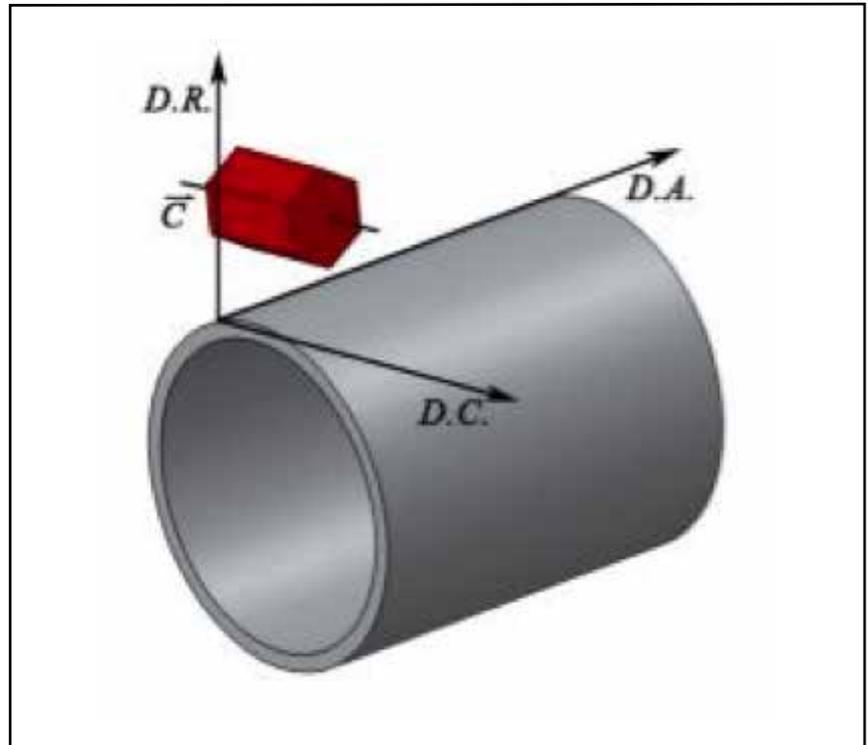


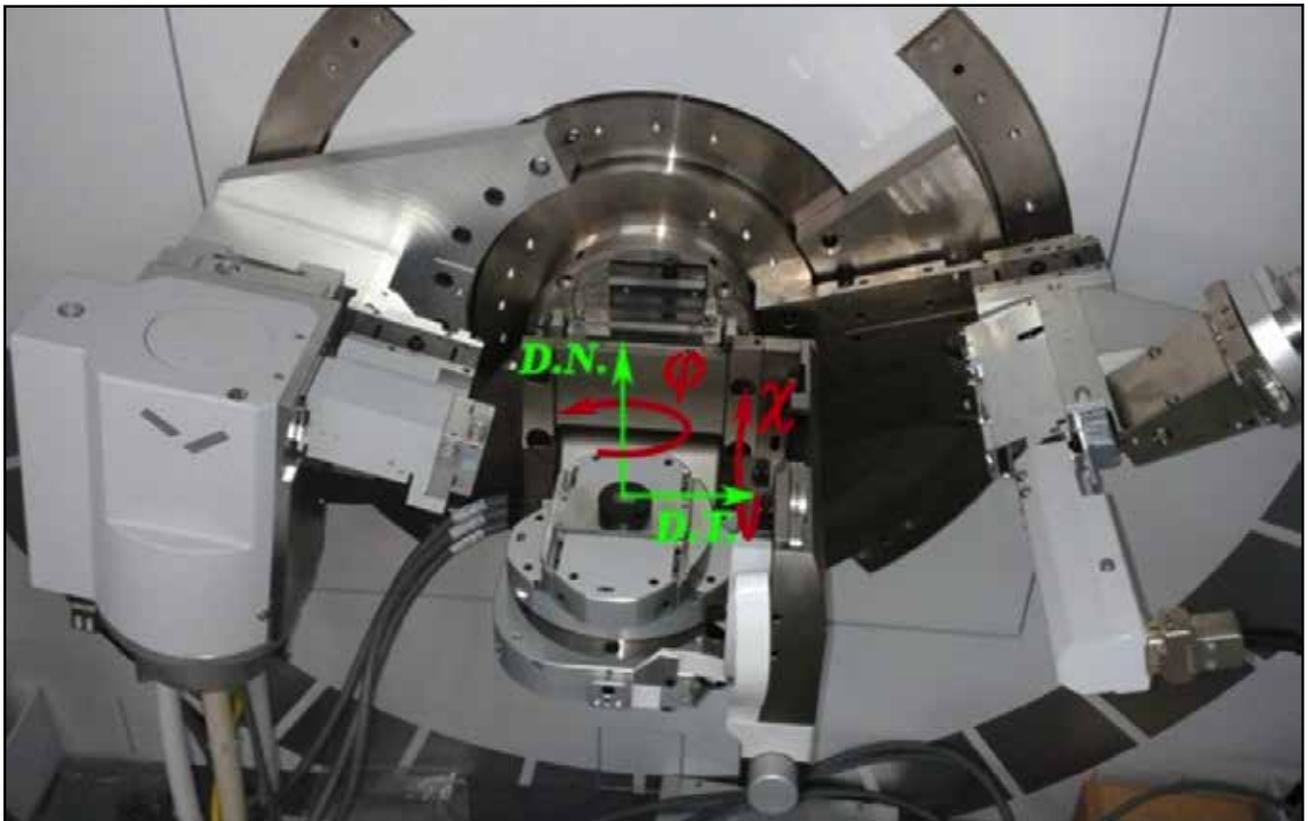
Figura 9. a) El tamaño de grano se reduce fuertemente a lo largo del perfil de deformación y se recupera en el extremo (S5) luego de la recristalización. b) Endurecimiento del perfil del material con la deformación.

rección circunferencial, DC), Figura 10, las orientaciones que contienen mayor información de la microestructura para este tipo de textura son las caras tangencial (plano DR-DA, ya que mayoritariamente el polo basal es perpendicular a la sección tangencial del tubo) y axial (plano DR-DC, ya que mayoritariamente los polos prismáticos son perpendiculares a la sección axial).

Las figuras se obtuvieron con tres técnicas basadas en la difracción: difracción de rayos X en un difractor de laboratorio modelo Empréan (LMFAE, DTC, CNEA), difracción de electrones retrodispersados, EBSD, de los laboratorios LMFAE y del laboratorio de microscopía del Departamento de Materiales de la Universidad Eötvös Lorand (Budapest, Hungría) y difracción de neutrones utilizando los instrumentos Stress-Spect del FMR-II (Múnich,



**Figura 10.** Esquema de un tubo TREX, ejes principales. El prisma hexagonal en dirección tangencial describe la orientación de la componente de la textura más importante en esta microestructura.



**Figura 11.** Geometría de difracción en el instrumento Empréan. Se observa la muestra sobre una cuna de Euler y las zonas de incidencia (der.) y recepción (izq.), direcciones normal (D.N.) y transversal (D. T.) a la muestra.

Alemania) y Kowari de ANSTO (Sidney, Australia).

### ■ DIFRACCIÓN DE RAYOS X (LMFAE)

Las figuras de polos se obtuvieron de dos muestras cortadas de manera que la superficie irradiada sean las secciones axial y tangencial del TREX. Las muestras fueron incluidas en bakelita, pulidas mecánicamente con papel de SiC y luego atacadas electroquímicamente en una solución de etanol (10%) y ácido perclórico (90%) para eliminar deformación superficial del pulido.

Como se observa en la Figura 11, el instrumento tiene geometría de reflexión. Para medir textura se utiliza un haz puntual, la muestra se coloca en una cuna de Euler de 5 grados de libertad. En la zona de incidencia (der. Figura 11) se ubica una lente concentradora policapilar de 1mm x 1mm y en la zona de recepción (izq. Figura 11) una rendija de 3 mm, utilizándose una máscara de 20 mm. Se realizaron barridos en  $\chi$  entre 0° y 70° y en  $\phi$  entre 0° y 360° con un paso de 5° y un tiempo de 10 segundos por paso. La radiación X en este caso proviene de un

tubo de cobre ( $\lambda=1,5045 \text{ \AA}$ ).

### ■ DIFRACCIÓN POR ELECTRONES RETRODISPERSADOS, EBSD (EÖTVOS Y LMFAE)

Se estudiaron dos muestras de la sección axial del TREX A. El procedimiento de preparación de muestras consiste en un pulido mecánico con papeles de SiC de granulometría decreciente desde 600 a 4000 grit, continuando con pasta de diamante (1 $\mu\text{m}$ , y 0,3 $\mu\text{m}$ ) y finalizando con sílica coloidal (0,05 $\mu\text{m}$ , y 0,02 $\mu\text{m}$ ). A posteriori se realiza un electro-pulido con una solución de 70% etanol, 20% ácido perclórico y 10% glicerina aplicando una tensión de 25V y corriente de alrededor de 1,4 Amp.

El instrumento utilizado es el 3D Dual Beam Scanning Electron Microscope de FEI, Figura 12. Las mediciones fueron realizadas con el software TSL OIM Data Collection 5 y los datos fueron procesados con el software TSL OIM Analysis 5 de FEI. Para cada muestra se realizaron mapas de orientación en las zonas interna, media y externa del espesor del tubo. Cada mapa de orientaciones se procesó realizando mapas de calidad, de granos y de misorientaciones<sup>[14]</sup> de borde de grano. El tamaño de grano se determinó mediante histogramas de diámetro y área de los mismos, ponderados en la fracción de área respectiva. Para determinar la microtextura se construyeron las figuras de polos (0001), (1010), (1120), (1011), y (1012) y se calcularon los factores de textura o de Kearns (proyecciones medias de los polos basales,  $\langle c \rangle$ , sobre los tres ejes principales). Para dar una idea de la potencia de esta técnica, si se considera el total de mapeos de 50 x 50  $\mu\text{m}$  en pasos de 0,15 a 0,5  $\mu\text{m}$  en ambas muestras, se midió en 1378000 posiciones.

taciones<sup>[14]</sup> de borde de grano. El tamaño de grano se determinó mediante histogramas de diámetro y área de los mismos, ponderados en la fracción de área respectiva. Para determinar la microtextura se construyeron las figuras de polos (0001), (1010), (1120), (1011), y (1012) y se calcularon los factores de textura o de Kearns (proyecciones medias de los polos basales,  $\langle c \rangle$ , sobre los tres ejes principales). Para dar una idea de la potencia de esta técnica, si se considera el total de mapeos de 50 x 50  $\mu\text{m}$  en pasos de 0,15 a 0,5  $\mu\text{m}$  en ambas muestras, se midió en 1378000 posiciones.

### ■ DIFRACCIÓN DE NEUTRONES EN LOS INSTRUMENTOS STRESS-SPEC (FMRII) Y KOWARI (ANSTO)

La gran penetración de los neutrones en la materia determina que en difracción (entre otras técnicas basadas en estas partículas) la geometría de transmisión sea la más utilizada. Esto permite realizar determinaciones de textura y tensiones residuales a grandes componentes, como se ve en el cuello de laminación del TREX en la Figura 13.a), o bien introducir dispositivos de gran porte como una máquina de trac-

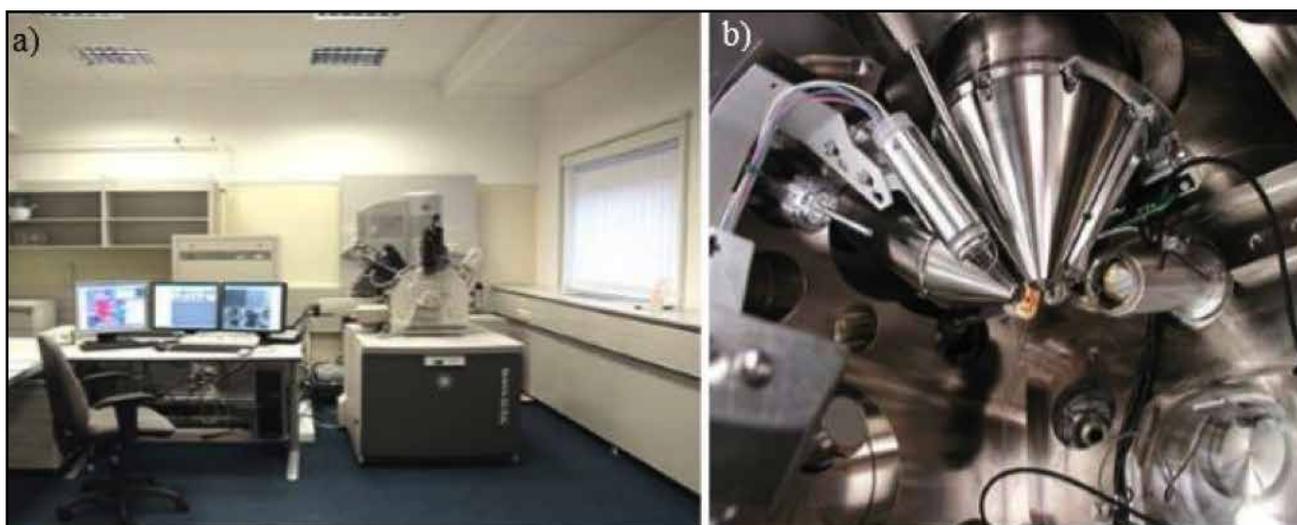
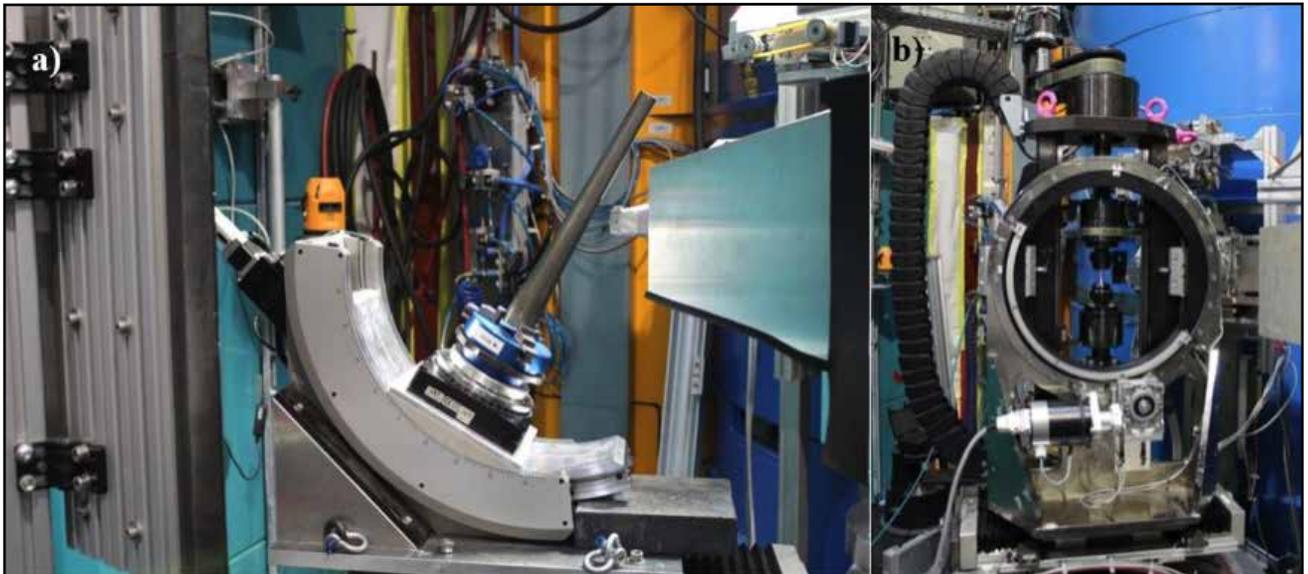


Figura 12. a) Instrumento es un 3D Dual Beam Scanning Electron Microscope. b) Cámara de medición.

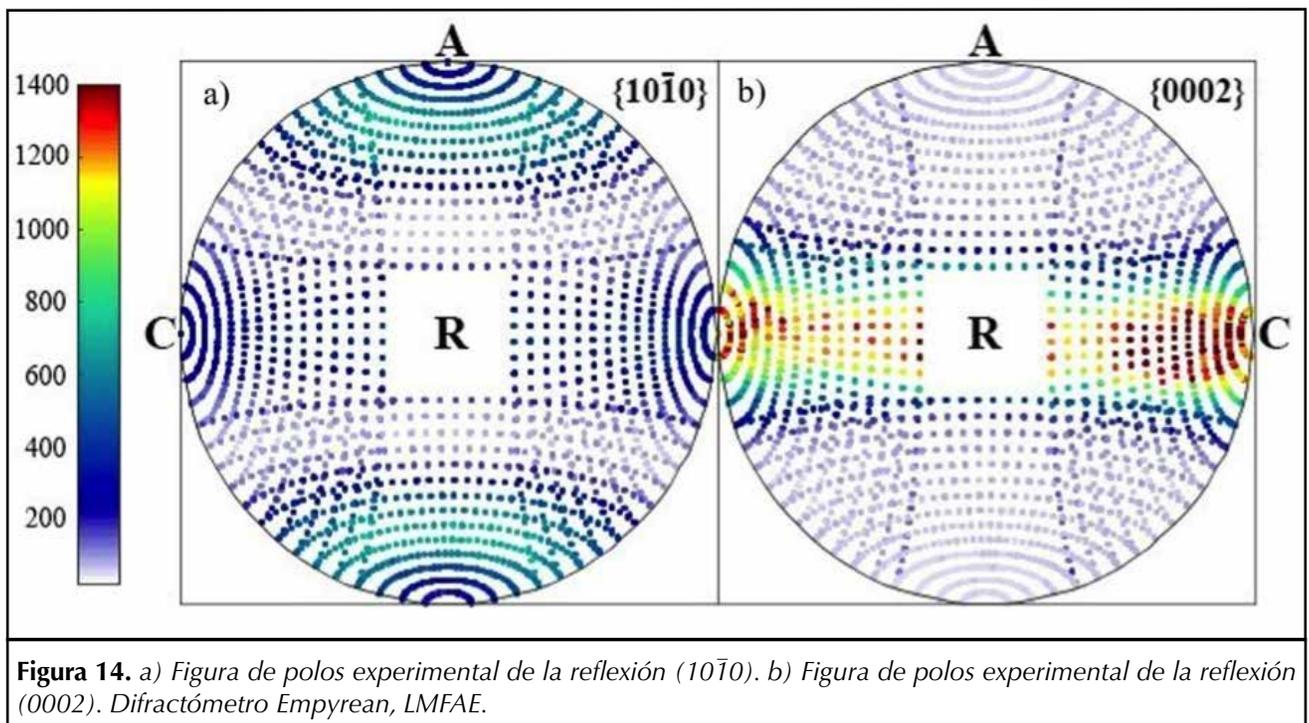
ción para realizar experimentos in situ, Figura 13.b). En difracción de neutrones el volumen calibrado de material se mantiene constante durante el experimento (prisma de 12 mm<sup>3</sup> en el caso de Stress Spec). A consecuencia de ello no se produce el efecto de desenfoco característi-

co de la difracción por reflexión de los difractómetros de rayos X convencionales. Esto permite que además del barrido completo en  $\varphi$  (0° a 360°) el ángulo  $c$  varíe entre 0° y 90°, colectándose así la intensidad difractada en todo el espacio. La disposición experimental es la misma

en ambos instrumentos. Se utilizó una longitud de onda de  $\lambda = 1,60 \text{ \AA}$  sin limitar el haz, los colimadores se mantienen abiertos tanto en la zona de incidencia como en la de recepción. En ambos casos se utilizó un monocromador de Germanio (Ge511) que garantiza la máxima



**Figura 13.** a) Zona de trabajo de deformación de tubo TREX sobre la cuna de Euler del instrumento Stress-Spec para determinación de textura y tensiones residuales. b) Máquina de tracción para determinar constantes elásticas in-situ durante un ensayo de tracción. FRM-II, Garching, Múnich, Alemania.

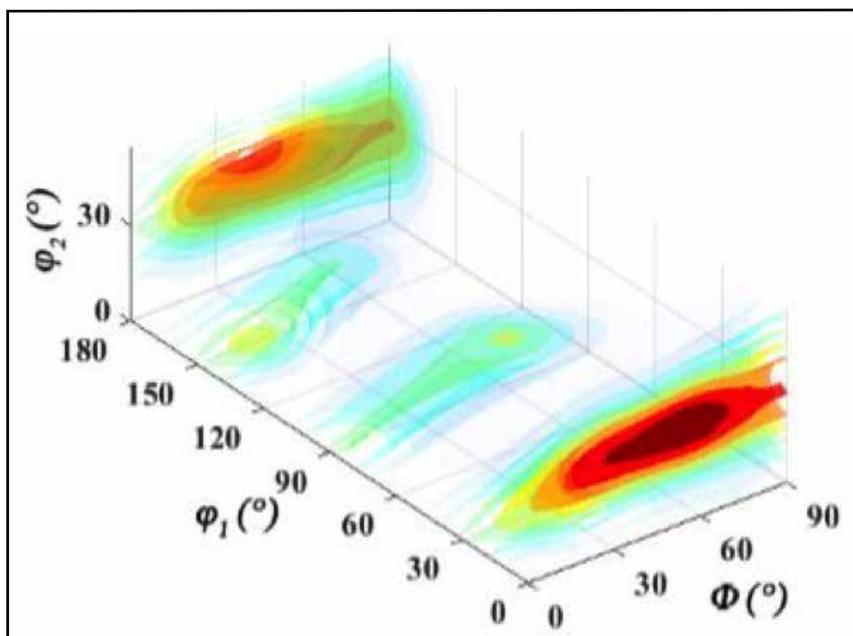


**Figura 14.** a) Figura de polos experimental de la reflexión  $(10\bar{1}0)$ . b) Figura de polos experimental de la reflexión  $(0002)$ . Difractómetro Empeyan, LMFAE.

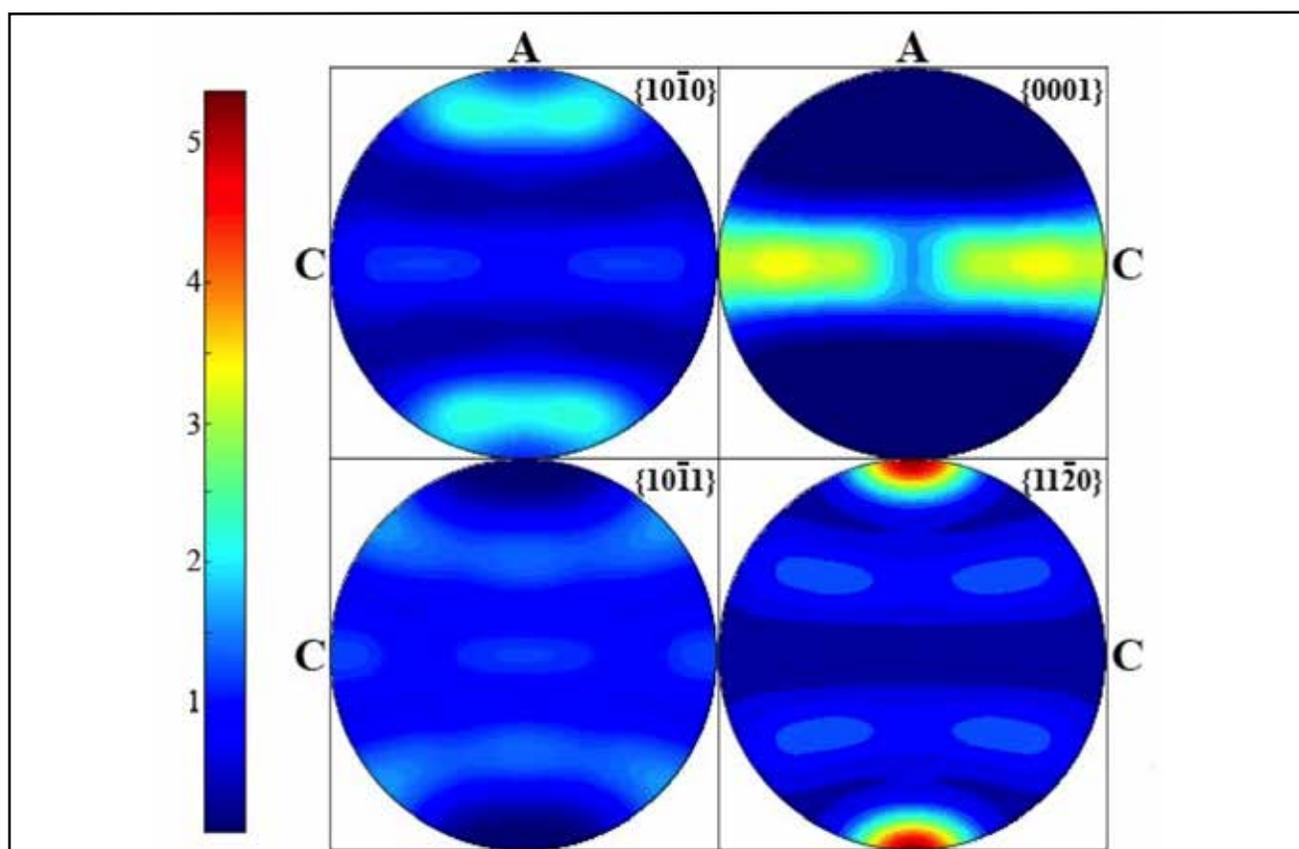
resolución en un ancho intervalo angular ( $35^\circ \leq 2\theta_M \leq 110^\circ$ ). Por otra parte las dimensiones del detector, 25cm x 25cm, permiten medir varias reflexiones de Bragg cercanas en forma simultánea. En cada paso (posición angular  $\chi$  y  $\varphi$  específica) se midió durante 10 minutos.

### ■ RESULTADOS QUE PROVEEN LAS TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN

En la Figura 14.a) y b) se observan las figuras de polos experimentales correspondientes a las reflexiones de las familias de planos  $\{10\bar{1}0\}$  y  $\{0002\}$  obtenidas con instrumento Empyrean en LMFAE. Estas figuras están compuestas por dos figuras obtenidas irradiando las secciones axial y tangencial. Para representar los datos experimentales se ha elegido convencionalmente al eje horizontal coincidente con la direc-



**Figura 15.** Función distribución de orientaciones correspondiente al tubo TREX A. La microestructura presenta una fuerte textura. Se observa un lóbulo de gran intensidad en el los cortes  $\varphi_1 = 0^\circ$  y  $180^\circ$  cuyo máximo se encuentra aproximadamente en  $\varphi_2 = 30^\circ$  y  $\Phi = 60^\circ$ .

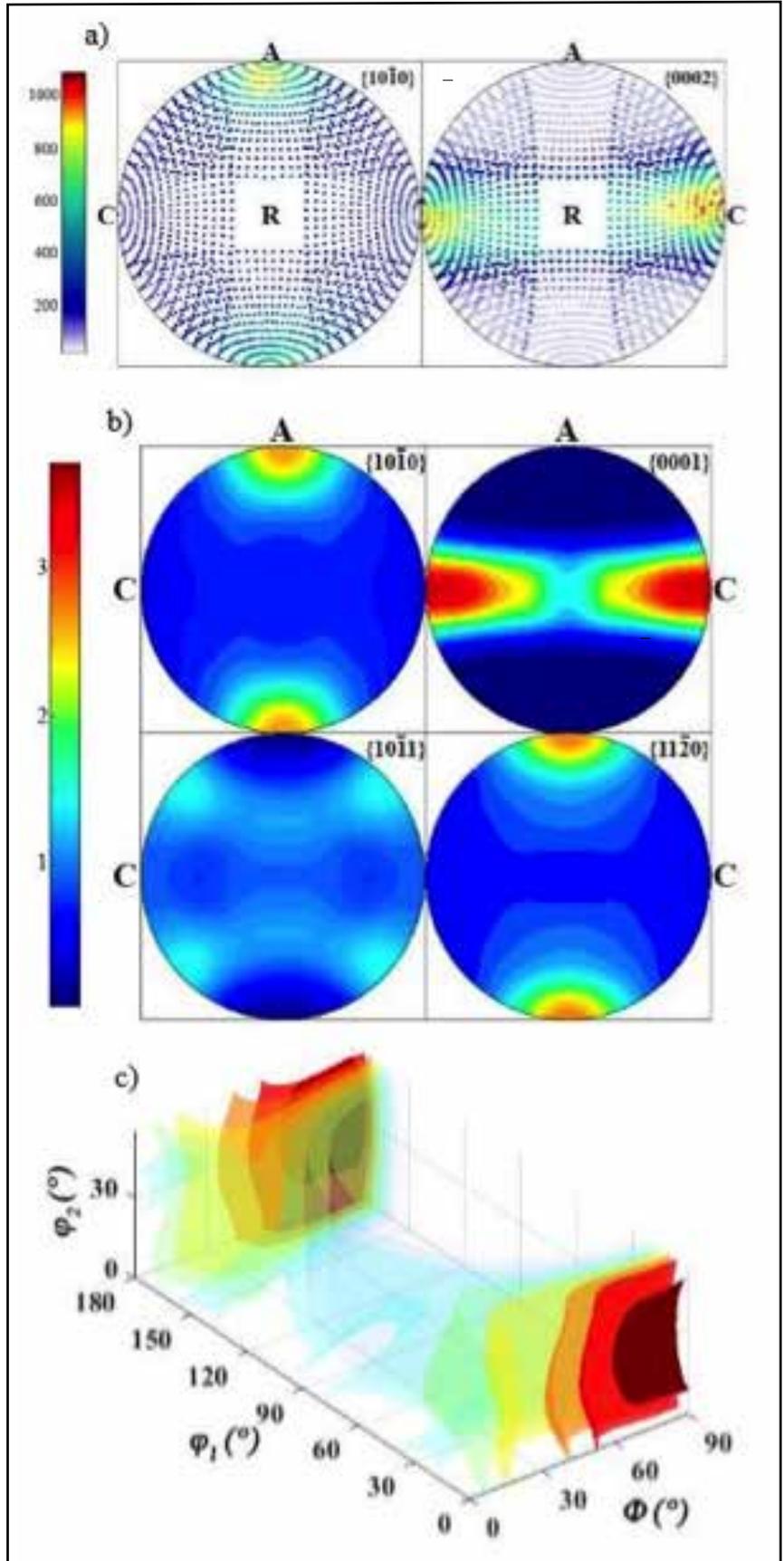


**Figura 16.** Figuras de polos del TREX A calculadas a través de la herramienta MTEX para los planos  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{0002\}$ ,  $\{1,0\bar{1}1\}$  y  $\{11\bar{2}0\}$ .

ción circunferencial del tubo y al vertical paralelo a la axial, siendo la dirección radial perpendicular al plano de la figura. Para realizar la representación de la figura de polos compuesta es necesario rotar los datos experimentales obtenidos para cada reflexión de modo que todos respeten la convención elegida. Es interesante notar que en ninguna de las dos figuras se ha cubierto todo el espacio (zona central sin datos). En las geometrías de reflexión para ángulos  $\chi$  mayores que  $70^\circ$  entre el vector de difracción y la normal a la muestra el haz difractado disminuye significativamente su intensidad debido al fenómeno de desenfoque (pérdida de radiación distorsión de la proyección del haz sobre la muestra) de manera que estos datos se pierden. No obstante, esto no representa un problema cuando dicha información no es representativa de la orientación preferencial de la microestructura.

De este modo las figuras de polos quedan asociadas al sistema ejes principales del tubo, algo fundamental para visualizar la orientación preferencial de la microestructura. La lectura de los datos experimentales, las rotaciones descritas y finalmente la composición de las mediciones en una figura única para cada reflexión se realiza con programas elaborados bajo la plataforma MatLab™.

La herramienta de cálculo MTEX, que funciona también bajo MatLab™ permite construir a partir de las figuras de polos experimentales, la geometría de la muestra y la estructura cristalina, la función de distribución de orientaciones, ODF. Esta función contiene toda la información de las orientaciones del policristal y representa 15736 orientaciones posibles de un cristal en el espacio. A partir de ella puede calcularse la figura de polos de cualquier familia de planos



**Figura 17.** a) Figuras de polos experimentales compuestas del TREX C para las reflexiones  $(10\bar{1}0)$  y  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}0)$ . b) ODF. c) Figuras de polos calculadas.

de la estructura cristalina. La Figura 15 presenta la ODF 3D del material A con la que se calcularon las figuras de polos  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$  y  $(11\bar{2}0)$  que se observan en la Figura 16.

La localización de los lóbulos intensos en la dirección axial, en el caso de la reflexión  $(11\bar{2}0)$ , indica la fuerte textura de esta microestructura, la reflexión  $(10\bar{1}0)$  aparece como anillos intensos con máximos a unos  $30^\circ$  de la dirección axial y dos de intensidad menor sobre el plano radial-circunferencial. La rotación de  $30^\circ$  de este lóbulo de intensidad respecto del plano prismático  $(11\bar{2}0)$  se debe a la geometría del prisma hexagonal (las normales a estos planos forman un ángulo de  $30^\circ$ ). Resulta interesante notar que el polo  $(0002)$  se desarrolla sobre una fibra contenida en el plano radial-circunferencial con un máximo más cercano a la dirección circunferencial dentro de la fibra. Los factores de Kearns tienen los valores  $f_1$  (Radial) = 0,445,  $f_2$  (Axial) = 0,082 y  $f_3$  (Circunferencial) = 0,471 indicando la preponderancia de la textura radial-circunferencial en esta microestructura.

Con idéntico procedimiento se determinaron las figuras de polos de las reflexiones  $(10\bar{1}0)$ , y  $(0002)$  en el material C. Utilizando MTEX y herramientas desarrolladas también en la plataforma MatLab™ se calcularon la ODF y las figuras de polos correspondientes a las reflexiones  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  y  $(0002)$ . Los resultados experimentales, ODF y figuras de polos calculadas para las dos reflexiones prismáticas y la basal se observan en la Figura 17 (Ídem Figura 16).

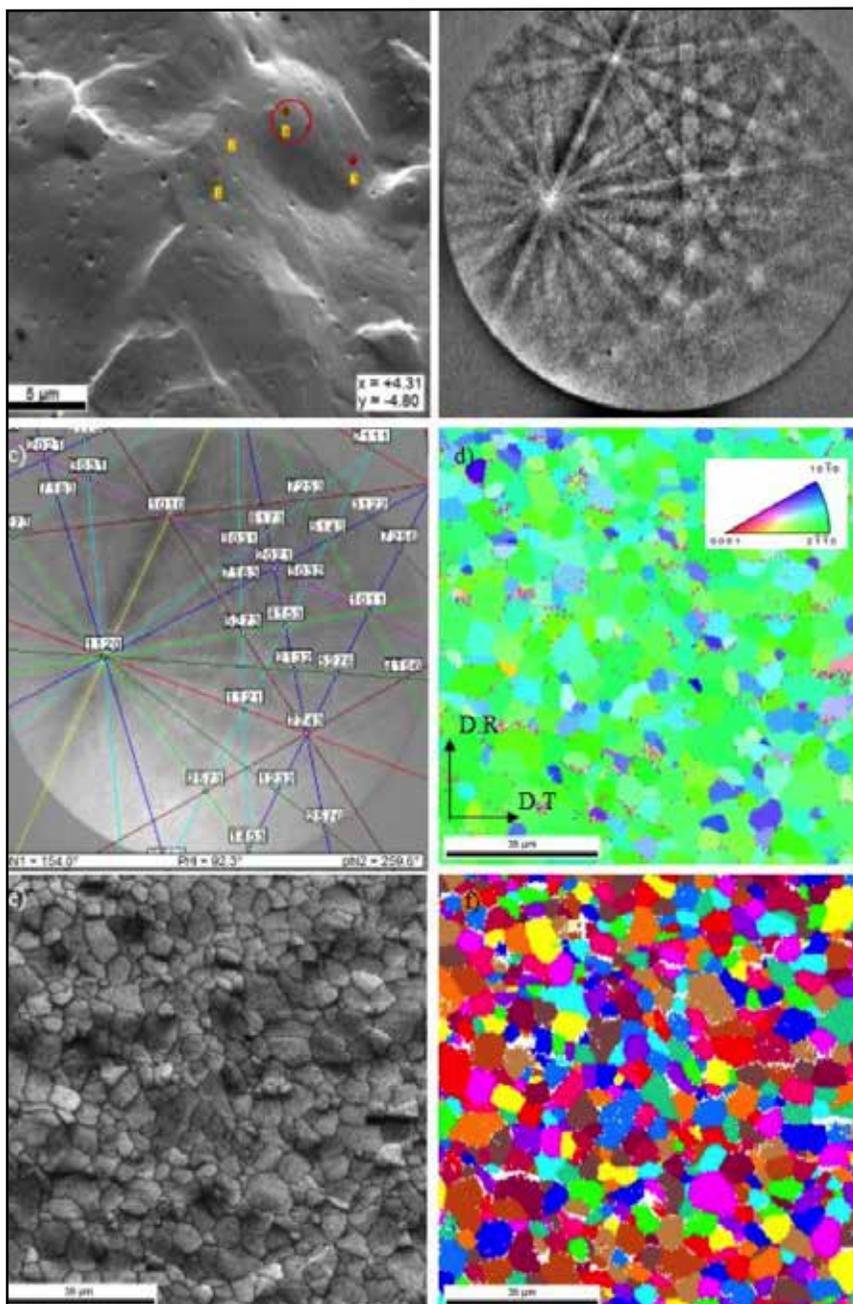
Si bien las ODF de ambos tubos son similares, el lóbulo de máxima intensidad que también se ubica en los cortes  $\varphi_1 = 0^\circ$  y  $180^\circ$  de la ODF

del TREX C muestra una intensidad más expandida en este plano y el máximo más próximo a  $\phi=90^\circ$  ( $\sim 75^\circ$ ). Los factores de Kearns son en este caso  $f_1$  (Radial) = 0,398,  $f_2$  (Axial) = 0,098 y  $f_3$  (Circunferencial) = 0,501. Comparando con los valores de  $f_1$  y  $f_3$  del tubo A se observa en

este caso una textura más circunferencial ( $f_3$  es un 25% mayor que  $f_1$ ).

## ■ DIFRACCIÓN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (EBSD)

La Figura 18 resume los resultados obtenidos para una muestra del



**Figura 18.** a) La imagen SEM corresponde a una zona de la sección axial del TREX A con cuatro puntos de observación indicados. b) Patrón de Kikuchi del punto 4. c) Indexación de planos cristalográficos y direcciones en el punto 4 y asignación de orientación en función de ángulos de Euler ( $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ ). d) Mapa de orientaciones (datos crudos), direcciones de referencia y figura de polos inversa e) Mapa de calidad. f) Mapa de granos.

TREX A (sección axial): en la 18.a) se identifica un punto de observación (punto 4) al que corresponde el patrón de difracción de Kikuchi, en la 18.b) la indexación de planos y direcciones cristalográficas realizada con el software y la indexación de estas líneas en la 18.c). En 18.d) se observa un mapa de orientaciones completo (100 x100 $\mu\text{m}$ ) y a modo de referencia la figura de polos inversa, en (18.e) el mapa de calidad y el mapa de granos en (18.f). Se estableció una misorientación mínima de borde de grano de 2°. El ~95% de los bordes de grano corresponden a misorientaciones mayores a 15°.

#### ■ ESTUDIO DE TAMAÑO DE GRANO

El "área" correspondiente a cada

grano se calcula con el número de posiciones de medición en el mapa de orientaciones de cada grano. También puede estudiarse el tamaño de grano mediante su diámetro medio.

Para realizar el estudio estadístico del tamaño de grano se construyeron histogramas utilizando las variables "área" y "diámetro" en las zonas correspondientes a la zona exterior, media e interior de la sección axial del tubo. El histograma brinda la información del tamaño de grano promedio para una serie de 20 intervalos de fracción de área, esto es, la fracción de área que corresponde a una dada cantidad de granos con un área determinada y normalizada respecto de la superficie total del mapa. Luego se cal-

cula un promedio ponderado entre el valor de la variable "diámetro" o "área", multiplicado por la fracción de área para cada intervalo. Se realizó un histograma en función de la fracción de área para cada mapa, se calculó un promedio para los valores obtenidos entre todos los mapas que corresponden a una misma región de la muestra y se realizó un promedio general, Tabla 4. Como resultado se obtiene un tamaño de grano de  $\langle d \rangle = 4,9 \mu\text{m}$  y área  $\langle A \rangle = 22,5 \mu\text{m}^2$ . A su vez, al comparar el tamaño de grano promedio respecto de las zonas exterior, centro e interior vemos que éste es menor en la zona externa y tiende a aumentar hacia la zona interna.

**Tabla 4.** Tamaños de grano calculados partir de variables "diámetro" y "área" de mapas EBSD ponderados por fracción de área para cada mapa. Promedios para cada región de la muestra, promedio general y dispersiones, TREX A.

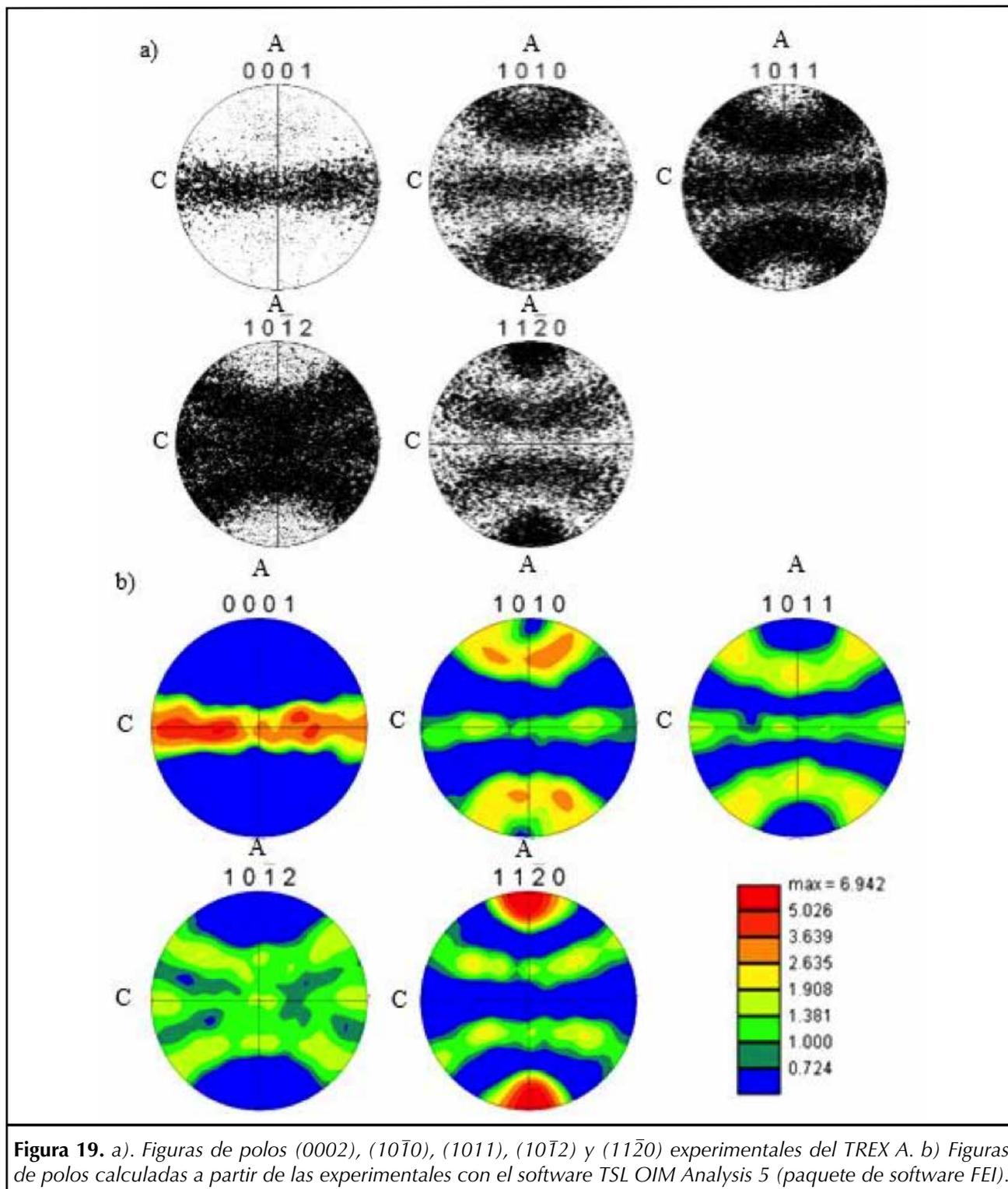
	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Dispersión	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Dispersión
<b>Zona externa (puntos de medida)</b>				
1	4	1,3	14,7	5,5
2	4,6	1	21,8	4,6
3	4,8	1,6	20,2	10,1
Promedio	4,5	1,3	18,9	6,7
<b>Zona media</b>				
1	3,7	1,3	11	4,2
2	5,1	1,7	23,6	9
3	4,2	0,9	16,8	3,6
4	4	1,4	14,6	6,6
5	4,2	1,2	16,6	5,2
6	5,9	2,1	30,6	15,3
Promedio	4,5	1,4	18,9	7,3
<b>Zona interna</b>				
1	5,8	1,9	31,2	11,3
2	4,9	1,3	21	5,6
3	6,4	2,5	36,9	17,9
Promedio	5,7	1,9	29,7	11,6
Promedio general	4,9	1,5	22,5	8,6

## ■ MICROTEXTURA

La Figura 18.d) permite visualizar la fuerte textura del TREX. Observando la distribución de orientaciones son preponderantes los planos prismáticos con el polo basal en dirección axial mayoritariamente paralelos a la super-

ficie de la muestra (sección axial). En la figura de polos inversa (ángulo superior en 18.d) las orientaciones están representadas con colores del azul al verde. No se observan granos con el polo basal en dirección axial o próximo a esta (rojo). La evaluación microestructural se completó

realizando muchos mapas en las tres zonas anteriormente definidas. En las Figuras 19.a) y b) se observan las figuras de polos construidas a partir de los datos de todos los mapas, sean datos crudos o seleccionados a partir de un criterio de calidad o índice de confianza ( $CI > 0,1$  en este caso). De

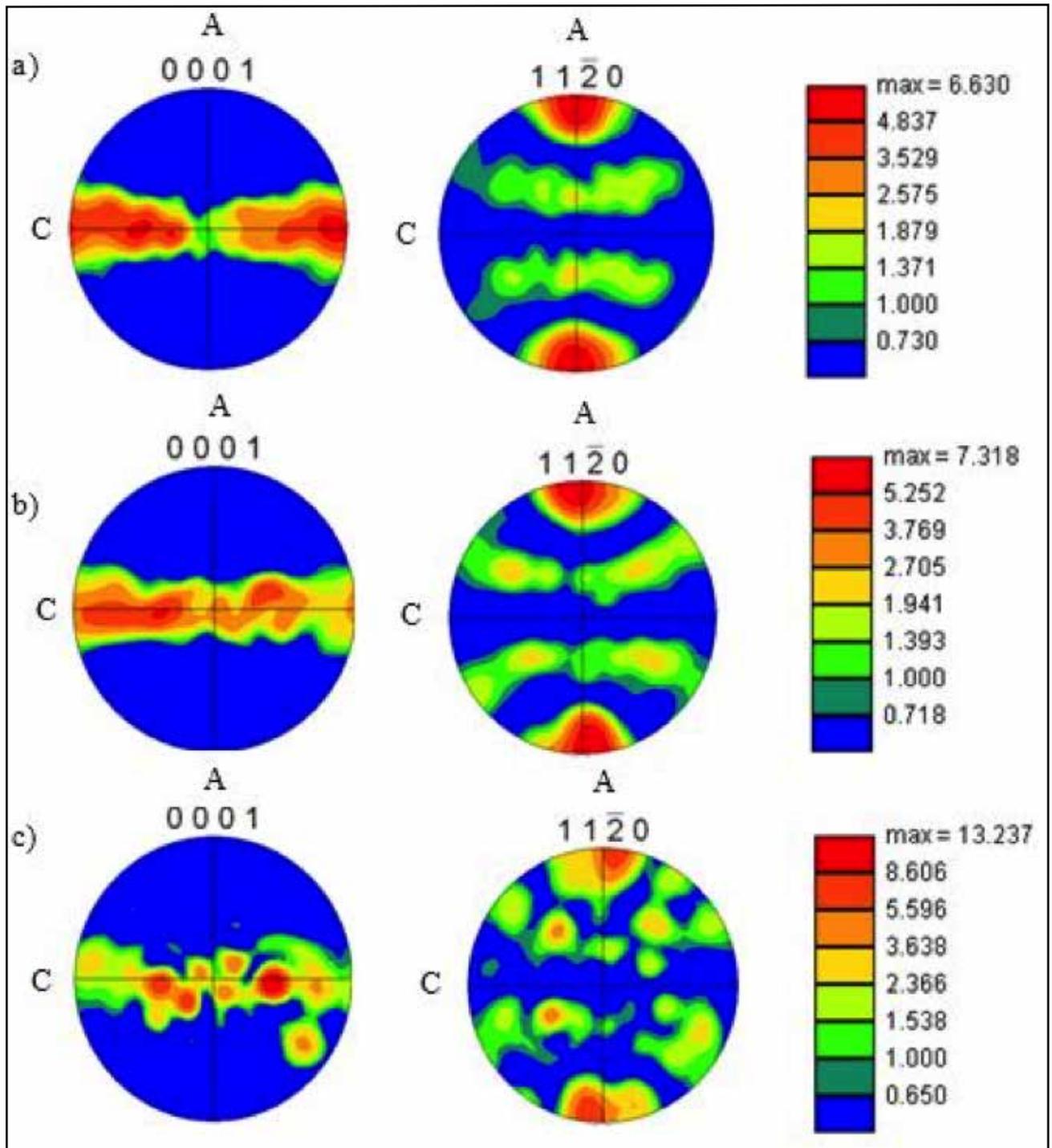


**Figura 19.** a). Figuras de polos (0002), (10 $\bar{1}$ 0), (1011), (10 $\bar{1}$ 2) y (11 $\bar{2}$ 0) experimentales del TREX A. b) Figuras de polos calculadas a partir de las experimentales con el software TSL OIM Analysis 5 (paquete de software FEI).

estas figuras observamos la textura circunferencial-radial esperada para el TREX. En particular, en la figura del polo basal se observa el máximo de intensidad sobre una fibra que corre en el plano circunferencial-radial, algo similar a lo que se observa

en las figuras de polos obtenidas por difracción de rayos X para el TREX A, Figura 16. En los planos prismáticos de primero orden y pirámides de primero y segundo orden la orientación se presenta en forma de fibras también, una característica de

esta microestructura. Es pertinente destacar que la orientación axial del lóbulo de máxima intensidad en el plano prismático de segundo orden coincide con la determinación realizada con difracción de rayos X para el mismo polo en la Figura 16, no



**Figura 20.** a). Figuras de los polos calculadas (1010) y (1120) de la zona externa del espesor del TREX A. b) ídem zona media. c) ídem zona interna.

obstante el mismo polo en el TREX C tiene una distribución de intensidades algo diferente, Figura 17. En síntesis, todas estas observaciones permiten asegurar que el resultado de un conjunto de mapas al azar con la técnica EBSD permiten obtener los valores que produce la difracción de rayos X.

### ■ GRADIENTES DE TEXTURA EN EL ESPESOR DEL TUBO

La técnica EBSD permite realizar mediciones de orientación preferencial en regiones muy localizadas del policristal. Solo para dar una idea, el área irradiada con rayos X para medir textura (haz puntual) es de  $\sim 0,5$  cm<sup>2</sup>, mientras que con la técnica EBSD un área típica tiene  $10^4$   $\mu\text{m}^2$ , es decir, la región irradiada es unas  $\sim 5000$  veces más pequeña. Esta localización afecta la cantidad de granos que definen la figura de polos obtenida, ya que para un tamaño de grano de 5 mm, en un mapa típico de EBSD se están observando unos  $\sim 400$  granos mientras que el área escaneada por la técnica de rayos X incluirá más de un millón de granos de las mismas dimensiones. Debido a esto resulta importante la verificación realizada en el punto anterior. No obstante, el principal objetivo de uso de esta técnica es detectar in-

homogeneidades microestructurales en la forma de tendencias, gradientes y/o dispersiones que puedan ser significativos en el comportamiento macroscópico a lo largo de un proceso de deformación. El resultado de la integración de los datos de las tres regiones (exterior, media e interior) se observan en las figuras basal y prismática de segundo orden en la Figura 20. Observando la basal, la fibra en el plano radial-circunferencial está presente en las tres zonas, sin embargo la posición de los máximos de intensidad varía. En la Figura 20.a) el máximo está muy cerca de la dirección circunferencial, en la 20.b) el máximo se halla en un punto intermedio entre las direcciones radial y circunferencial ( $\sim 45^\circ$ ), mientras que en la 20.c) la textura es cuasi-radial, con el máximo de intensidad ubicado a unos  $25^\circ$ - $30^\circ$  de la dirección radial.

Este análisis cualitativo se ve reflejado en el cálculo de los factores de Kearns en la Tabla 5, en los que se observa una reducción del factor circunferencial de 0,56 a 0,43 (inversamente ocurre con el factor radial) poniendo en evidencia el gradiente de textura de la pared del TREX.

Se ha analizado todo el conjunto de datos (datos crudos) y también se

ha realizado una selección según la calidad de los mismos ( $CI > 0,1$ ). Los primeros tienen la ventaja de tomar en cuenta la totalidad medida del mapa, la segunda, al imponer un límite de confianza al dato obtenido disminuyen la dispersión. Comparando las figuras de polos discretas (datos crudos, Figura 19.a) con las calculadas con los datos seleccionados, se observan efectos de segundo orden como por ejemplo la localización más precisa de los máximos de intensidad sobre el plano radial-circunferencial en la figura de polos basal. Se ha encontrado por ejemplo, que el factor axial se mantiene prácticamente constante en las tres zonas del espesor ( $\Delta f_{2\text{max}} = 0,01$ , relativo al promedio general). Si se evalúa la variación de los coeficientes de la región externa hacia la interna, en el caso de los datos crudos el coeficiente radial se incrementa ( $\Delta f_{1\text{max}} = 0,04$ ) y el circunferencial disminuye ( $\Delta f_{3\text{max}} = 0,05$ ), relativo al promedio general. Este comportamiento se ve realizado considerando solo los datos selectos ( $\Delta f_{1\text{max}} = 0,09$  y  $\Delta f_{3\text{max}} = 0,09$ ).

### ■ DIFRACCIÓN DE NEUTRONES

La difracción de neutrones es posiblemente la técnica más adecuada para determinar textura cristalina. Su

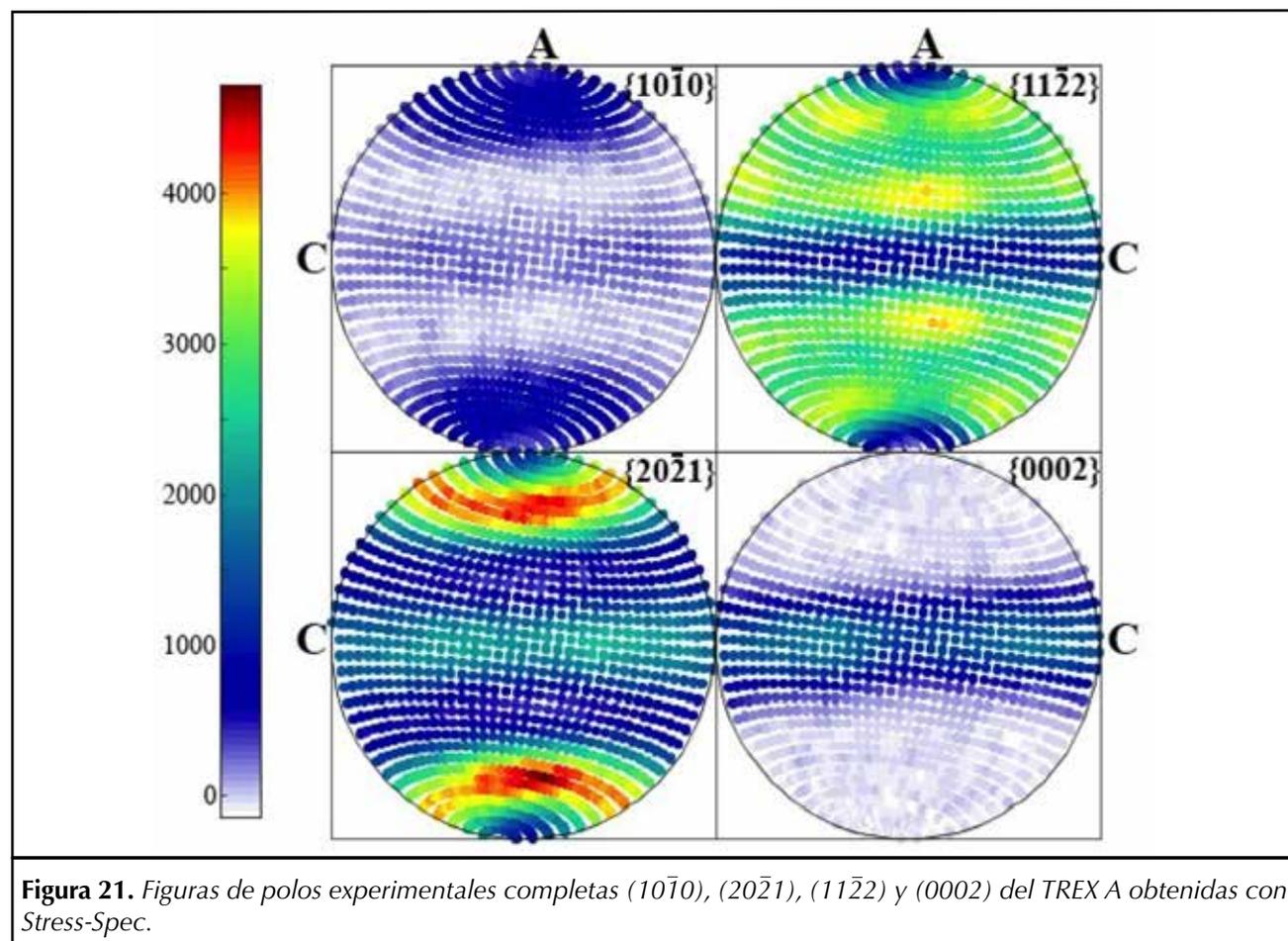
**Tabla 5.** Coeficientes de Kearns calculados a partir de los datos agrupados en las regiones interna, media y externa del TREX A.

Posiciones	$f_A$	$f_R$	$f_C$
Zona externa (crudos)	0,13	0,37	0,50
Zona externa (CI>0,1)	0,04	0,40	0,56
Zona media (crudos)	0,15	0,42	0,43
Zona media (CI>0,1)	0,04	0,50	0,46
Zona interna (crudos)	0,15	0,43	0,42
Zona interna (CI>0,1)	0,05	0,52	0,43
PROMEDIO GENERAL	0,14	0,41	0,45
Considerando todos los datos crudos	0,14	0,42	0,43
Considerando todos los datos selectos	0,04	0,49	0,47

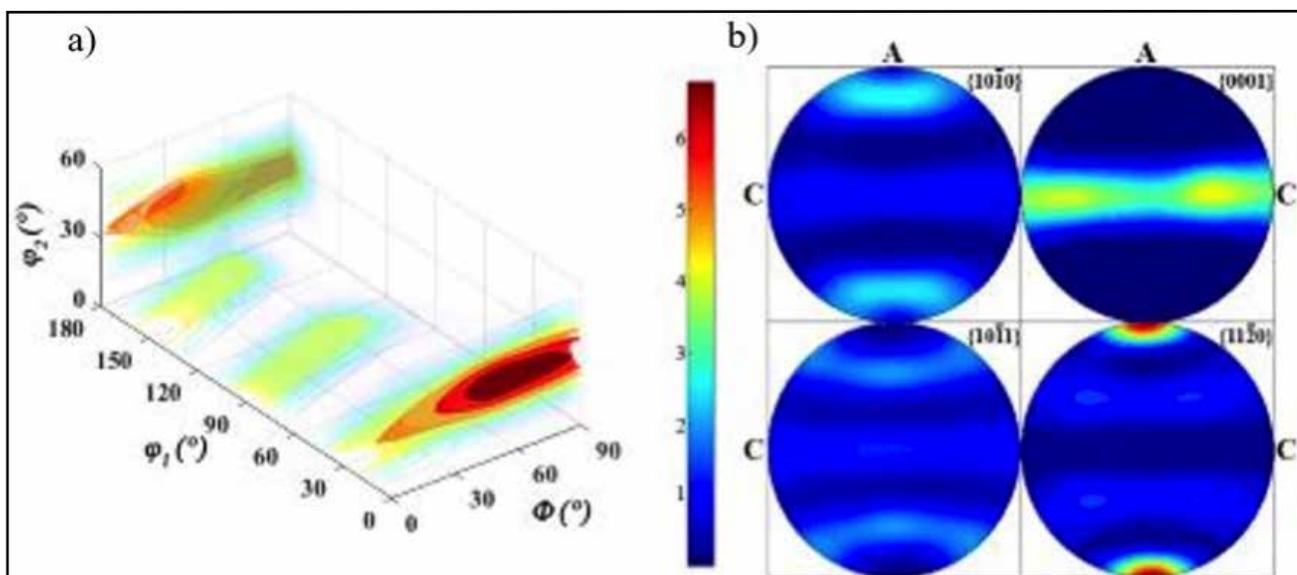
buena resolución sumada a la gran penetración de estas partículas en la materia permite realizar estudios volumétricos muy representativos de la escala macroscópica. El volumen calibrado para el experimento en Stress-Spec es de  $12 \text{ mm}^3$ , que para un grano de  $5 \text{ mm}$  de tamaño promedio ( $125 \mu\text{m}^3$ ) incluirá del orden de  $\sim 10^8$  granos en la medición y sin ningún efecto de la superficie debido a la geometría de transmisión. En el caso del experimento realizado en Kowari el haz no fue colimado y el detector estaba abierto, con lo cual las muestras, en este caso cilindros de  $5 \text{ mm}$  de diámetro y  $7 \text{ mm}$  de altura ( $137 \text{ mm}^3$ ), fueron bañadas completamente por el haz ( $\sim 10^9$  granos). Esta es la mejor medición volumétrica de la textura que se puede obtener del conjunto de técnicas aquí presentadas.

De los experimentos realizados con Stress-Spec (FMR-II) y Kowari (ANSTO) se presentan aquí figuras de polos experimentales completas de los TREX A y C. En la Figura 21 se muestran las figuras de polos experimentales completas de los planos prismáticos de primer orden, piramidales de primero y segundo orden y basal, correspondientes al TREX A (Stress-Spec). La ODF y las figuras de polos calculadas se observan en la Figura 22 y en la Figura 23 las figuras de polos prismáticas, piramidales y basal del TREX C obtenidas con Kowari. Las figuras de polos calculadas se observan en la Figura 24. Una revisión de las figuras de polos calculadas a partir de las experimentales obtenidas con el Emyrean con difracción de rayos X para el TREX A (Figura 16) y el TREX C (Figura 17.c) muestra que son muy similares a las correspondientes Figuras 22.b) y 24.

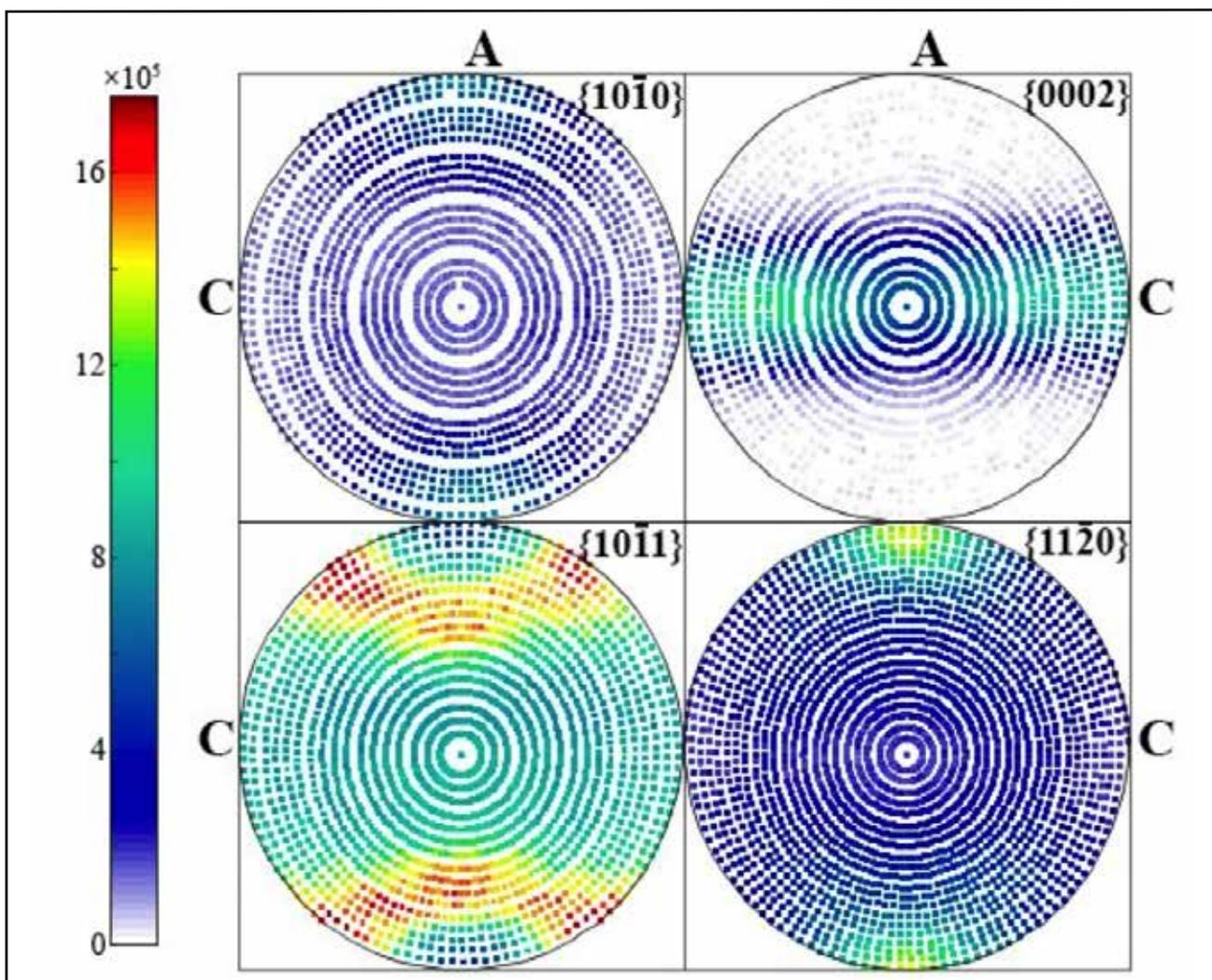
Cuantitativamente, la comparación de los factores de Kearns obtenidos con difracción de rayos X para cada tubo:  $f_1$  (Radial) = 0,445,  $f_2$  (Axial) = 0,082 y  $f_3$  (Circunferencial) = 0,471 para el TREX A y  $f_1$  (Radial) = 0,398,  $f_2$  (Axial) = 0,098 y  $f_3$  (Circunferencial) = 0,501 para el TREX C, muestra que son virtualmente idénticos a los obtenidos para el TREX A:  $f_1$  (Radial) = 0,447,  $f_2$  (Axial) = 0,090 y  $f_3$  (Circunferencial) = 0,478 y el TREX C  $f_1$  (Radial) = 0,448,  $f_2$  (Axial) = 0,065 y  $f_3$  (Circunferencial) = 0,485 con difracción de neutrones en los instrumentos Stress-Spec y Kowari respectivamente.



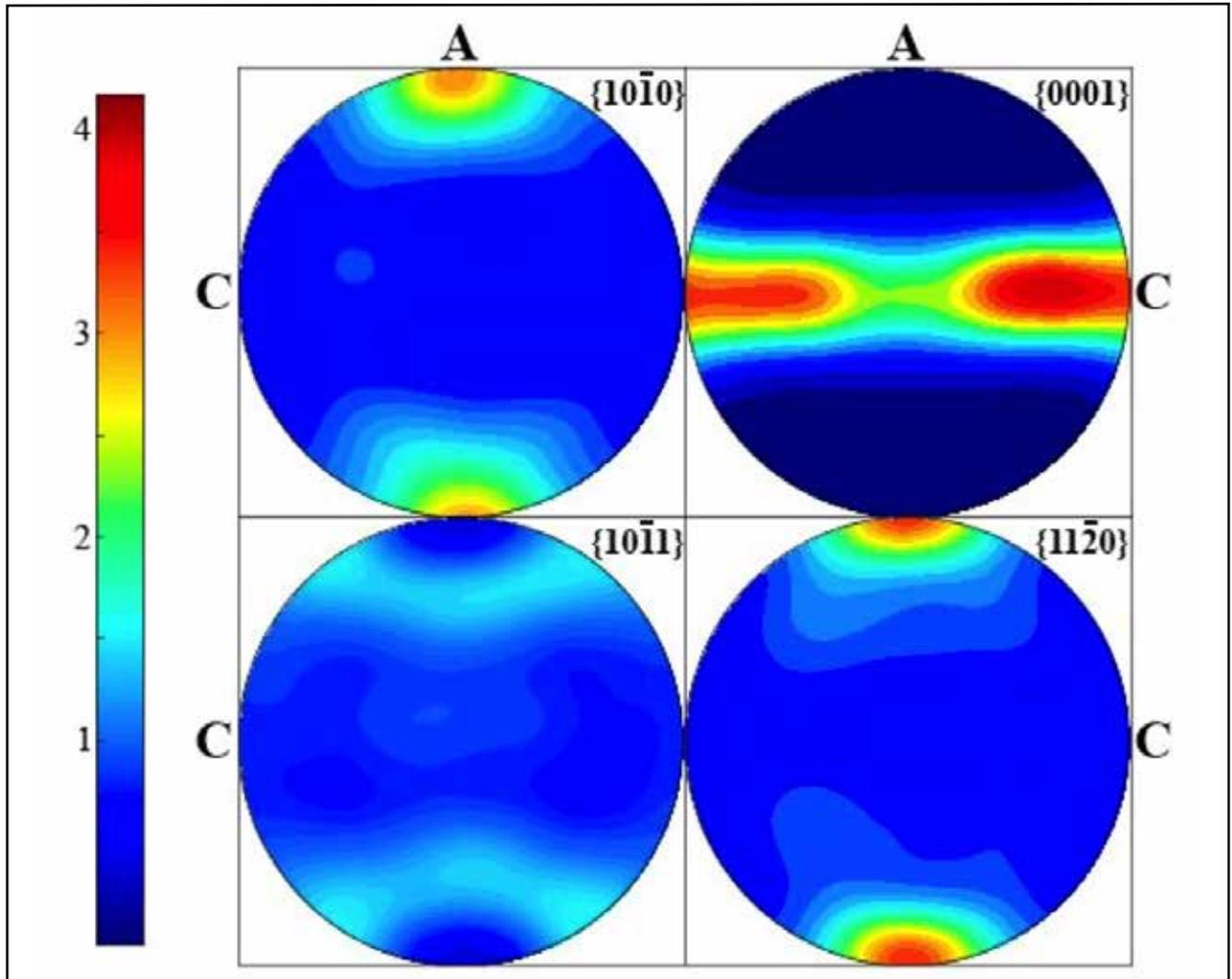
**Figura 21.** Figuras de polos experimentales completas  $(10\bar{1}0)$ ,  $(20\bar{2}1)$ ,  $(11\bar{2}2)$  y  $(0002)$  del TREX A obtenidas con Stress-Spec.



**Figura 22.** a) ODF del TREX A calculada a partir de las figuras de polos experimentales y b) figuras de polos  $(10\bar{1}0)$  y  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}0)$  calculadas con MTEX.



**Figura 23.** Figuras de polos experimentales completas  $(10\bar{1}0)$  y  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}0)$  del TREX C obtenidas con el instrumento Kowari.



**Figura 24.** Figuras de polos  $(10\bar{1}0)$  y  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}0)$  del TREX C calculadas con MTEX a partir de las experimentales obtenidas con Kowari.

■ **¿DE QUÉ MANERA PUEDEN UTILIZARSE ESTOS ESTUDIOS PARA MEJORAR EL DESARROLLO DE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN DE COMBUSTIBLES NUCLEARES?**

La caracterización de la transformación de los materiales en el proceso de fabricación o en la ingeniería de diseño de una nueva aleación es de fundamental importancia para conseguir las propiedades buscadas para el buen funcionamiento de un componente en servicio. En particular, el uso de técnicas de caracterización basadas en la difracción permite hacer predicciones muy certeras de

las propiedades que se alcanzarán en un dado proceso de fabricación de la vaina de un elemento combustible nuclear en este caso, así como también encontrar nuevas rutas de laminación que permitan alcanzar las propiedades deseadas. Los tempranos trabajos experimentales de Marshall desarrollaron parámetros empíricos como Q que permitieron resolver el problema tecnológico que implicaba la precipitación de hidruros en dirección radial en la pared de una vaina, desarrollando procesos de laminación en los que la reducción del espesor del tubo prevaleciera sobre la de diámetro ( $Q > 1$  y lo más alto posible), Figura 25.

Los trabajos de E. Tenckoff relacionaron Q con la evolución de la textura durante los mismos procesos de deformación, con la posibilidad de optimizar las propiedades mecánicas en direcciones específicas del componente. Podemos preguntarnos ahora ¿Qué nos aportan las modernas técnicas de difracción? Bien, a partir de la ecuación [1] podemos realizar mapas de Q para la primera etapa de laminación en frío (Figura 4.b) de las zonas de trabajo de los TREX A y C y obtener los perfiles de Q que se observan en las Figuras 26 y 27. Estos mapas muestran la distribución de valores de Q. En el material A se observa un fuerte gradiente

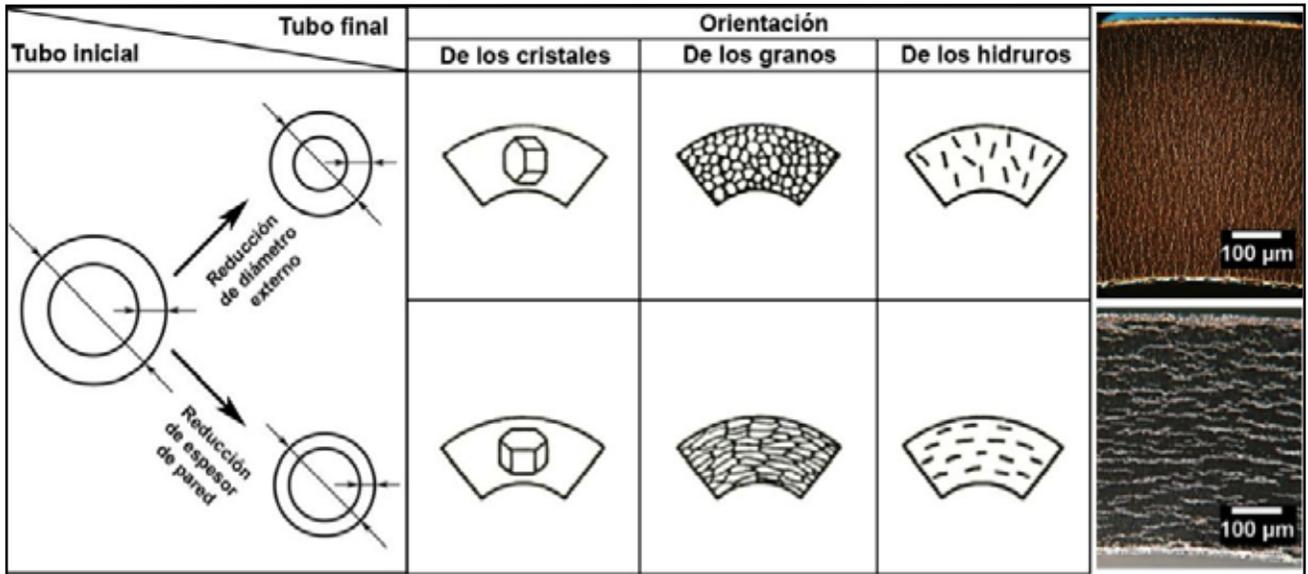


Figura 25. El esquema muestra la vinculación entre procesos de deformación en los que prevalece la reducción del espesor de pared del tubo o la reducción de diámetro y la orientación de los hidruros precipitados en una vaina.

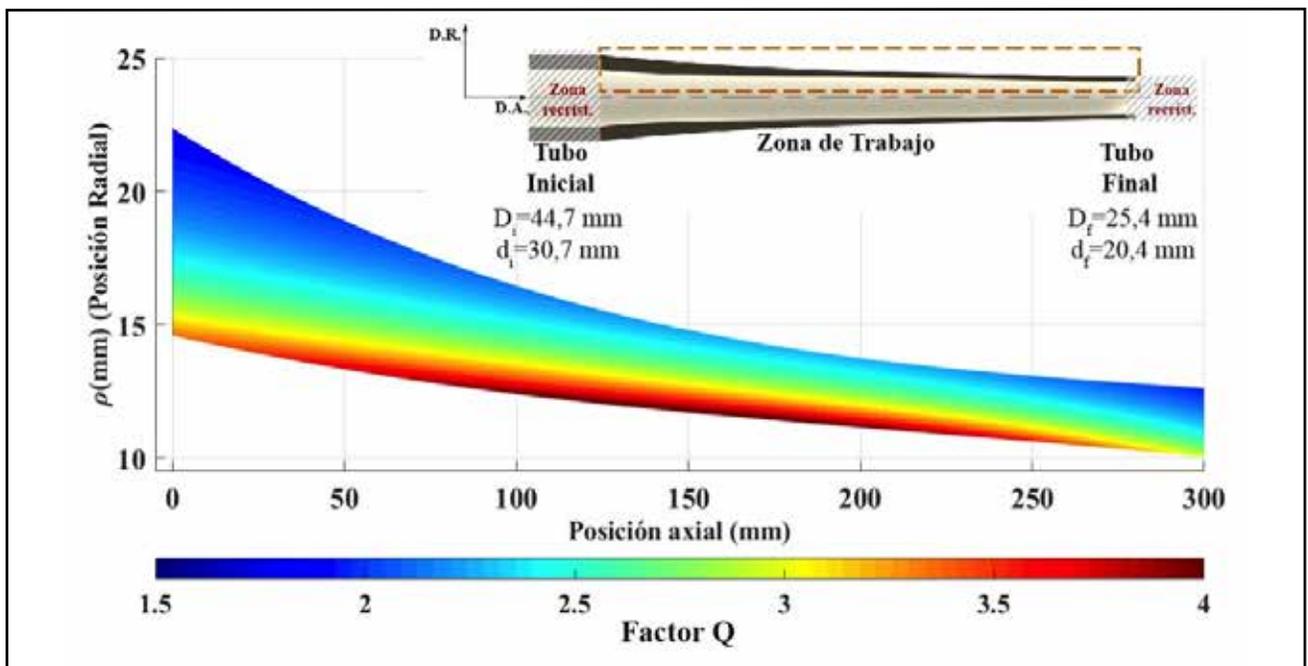


Figura 26. Mapa del factor Q para la primera etapa de laminación de una vaina para el combustible Atucha. TREX A, 80 % de reducción de área.

en el espesor, prácticamente a lo largo de toda la zona y una fuerte variación entre sus extremos (min. 1,5 a max. 4), mientras que en el C el mapa es mucho más inhomogéneo. Prevalece la reducción en diámetro hasta los 200 mm y a partir de allí

se hace más importante la reducción en espesor. En este caso el intervalo de variación de Q es más estrecho (min. 0,8 a max. 2).

Teniendo presente lo anterior queda claro el sentido de los estu-

dios realizados a través de las técnicas de caracterización basadas en la difracción. Estas técnicas ponen en evidencia detalles y diferencias microestructurales entre materias primas que a priori se suponen idénticas: se observan gradientes

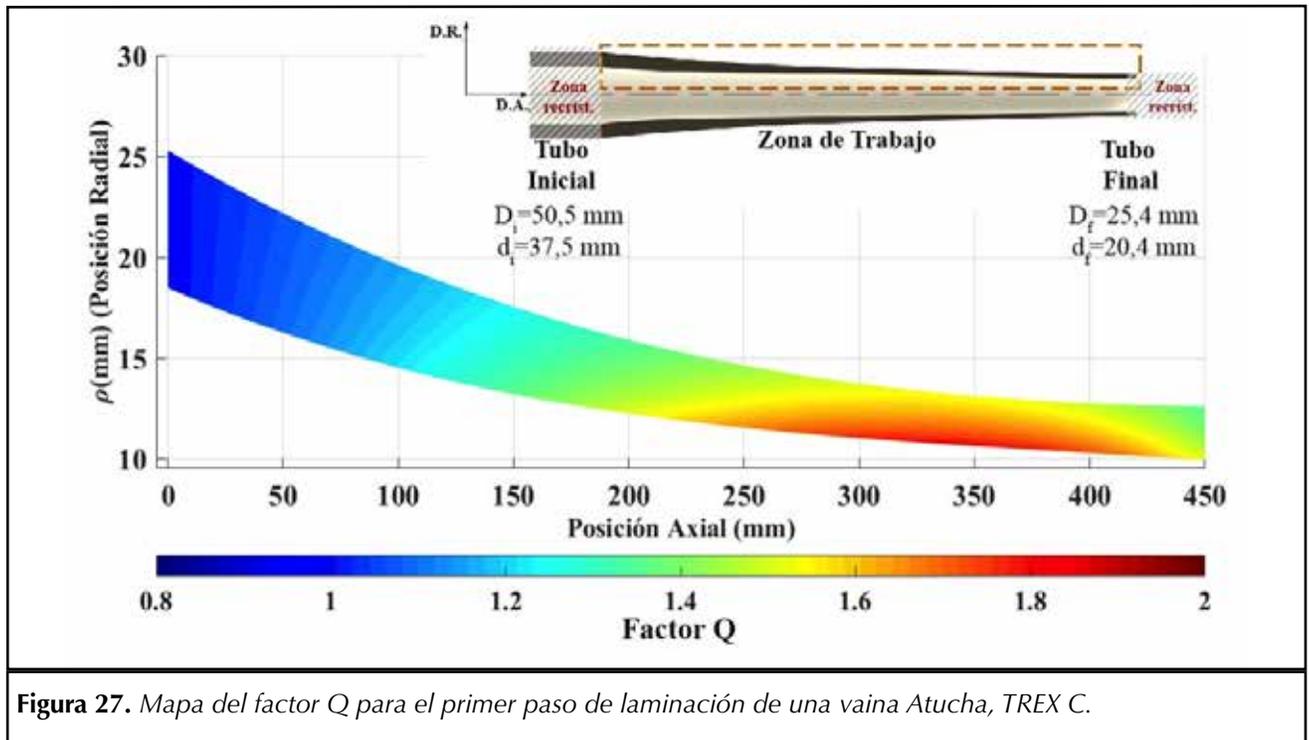


Figura 27. Mapa del factor  $Q$  para el primer paso de laminación de una vaina Atucha, TREX C.

de textura (propiedad intrínseca o atomística) que se ven claramente vinculados a propiedades micro-mecánicas como la microdureza y microestructurales como el tamaño de grano (propiedades fenomenológicas) y permiten explicar las variaciones y tendencias que presentan en términos de reorientaciones de los granos (microestructura) a lo largo de las etapas del proceso de deformación. En el caso que nos ocupa y a medida que se profundicen estos estudios, será posible establecer una relación funcional entre el factor  $Q$  y las propiedades atomísticas como la textura a través de la ODF media y de las ODFs localizadas en las distintas zonas de la geometría del tubo, y lo mismo con el incremento en la densidad de dislocaciones derivada del proceso de deformación, la relación entre la orientación de los granos deformados y la densidad de dislocaciones acumuladas en ellos, todos temas en los que se trabaja actualmente.

Los resultados obtenidos has-

ta aquí permiten, no obstante, una conclusión mucho más general: las técnicas de difracción constituyen la herramienta experimental más robusta para la caracterización de materiales, particularmente en nuestra área temática. Aun con las técnicas de difracción de más reciente aparición (EBSD), todas ellas se muestran complementarias entre sí, aportan resultados comunes pero a la vez permiten caracterizaciones específicas diferentes dependiendo de la escala dimensional accesible a ellas, además de otras variables muy importantes en el campo tecnológico como son la rapidez en la obtención de los datos, la accesibilidad de los instrumentos y, en algunos casos, los costos involucrados en las mediciones.

#### ■ GLOSARIO

<sup>[1]</sup>. Fenomenológico: método según el cual se caracteriza las propiedades de un material empíricamente para categorizarlo según su respuesta a determinados en-

sayos diseñados específicamente para una aplicación.

- <sup>[2]</sup>. Textura: orientación preferencial de los cristales individuales que forman un policristal.
- <sup>[3]</sup>. Hexagonal: celda tridimensional que expresa una de las formas simétricas de organización de los átomos en el espacio.
- <sup>[4]</sup>. Sección eficaz de captura neutrónica: propiedad de los materiales absorbentes de neutrones.
- <sup>[5]</sup>. Laminación: proceso de deformación plástica
- <sup>[6]</sup>. Zircaloy-4: aleación de base circonio.
- <sup>[7]</sup>. Know how: del inglés "saber cómo" o receta tecnológica, muy usual en la jerga tecnológica.
- <sup>[8]</sup>. Kroll: proceso químico de separación de un metal desde el mineral consistente en cuatro etapas:

clorinación, reducción, producción de esponja y compactación.

<sup>[9]</sup> TREX: tubo extrudado recristalizado, del inglés, tube recrystallized and extruded.

<sup>[10]</sup> Recristalización: proceso de regeneración de la microestructura deformada consistente en la nucleación y crecimiento de cristales nuevos en el material.

<sup>[11]</sup> Dislocación: defecto cristalino consistente en la presencia de un semi plano atómico extra en la estructura cristalina. Tienen un rol fundamental en la deformación plástica de los metales.

<sup>[12]</sup> Macla: defecto cristalino, banda intragranular que produce una reorientación tipo "reflexión especular" dentro del grano.

<sup>[13]</sup> Mesoscópico: escala "intermedia" entre lo microscópico y lo macroscópico. Es representativa del volumen macroscópico mínimo que expresa las propiedades macro.

<sup>[14]</sup> Misorientación: diferencia de orientaciones entre granos vecinos.

## ■ REFERENCIAS

Allen V.M., Preuss M., Robson J.D., Comstock R.J. (2005) Evolution of Texture in Zirconium Alloy Tubing During Processing. Materials Science Forum, Vols 495-497, 675-680. Trans. Tech Publications, Switzerland.

Decker G. (1996) Synchrotron Radiation Facilities in the USA. Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439 USA

ESFRI (2016) Physical Sciences and Engineering Strategy Working Group, Neutron Landscape Group. Neutron Scattering Facilities in Europe: Present Status and Future Perspectives. ESFRI SCRIPTA Vol. 1. Published by Dipartimento di Fisica - Università degli Studi di Milano, September 2016.

Hume-Rothery W. (1962-Digitised 1999) Applications of X-ray Diffraction to Metallurgical Science Chapter 12. <https://www.iucr.org/pub/50yearsofXraydiffraction/full-text/metallurgical-science>

Juárez G., Bianchi D., Flores A., Vizcaíno P. (2012) Propiedades Mecánicas de Tubos de Zircaloy-4 para elementos combustibles CAREM 25. <https://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/46/.../46119592.pdf>

Juárez G., Loureiro N., Flores A., Bianchi D., Vizcaíno P. (2012) Fabricación de Tubos de Zircaloy-4 para Barras Combustibles Destinadas al Reactor CAREM 25. Informe Técnico DD-ATN40MF-003. 18/12/12.

Konishi T., Honji M., Kojima T., Abe H. (1987) Effect of Cold Reduction on Anisotropy of Zircaloy Tubing. 7<sup>th</sup> Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM.

Lebensohn, R.A., González M.I., Tomé C.N., Pochettino A.A. (1996) Measurement and Prediction of Texture Development During a Rolling Sequence of Zircaloy-4 Tubes. Journal of Nuclear Materials. 229, 57-64. Doi:10.1016/0022-3115(95)00210-3.

Lemaignan C. (2004) Science des Matériaux pour le Nucléaire. EDP Sciences, France.

Marshall R.P. (1967) Control of Hydride Orientation in Zircaloy by Fabrication Practice. Journal of Nuclear Materials 24, 49-59.

Nagai N., Kakuma T., Fujita K. (1982) Texture Control of Zircaloy Tubing During Tube Reduction. ASTM STP 754, ASTM International, 26-38. Doi:10.1520/STP37044S.

Tenckoff, E. (2005) Review of Deformation Mechanisms, Texture and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium Base Alloys. Journal of ASTM International, 4.

Tenckoff, E. (1988) Deformation Mechanisms, Texture and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy. Special Technical Publication (STP 966), 1916 Race Street, Philadelphia 19103, editor ASTM.

## ■ NOTAS

1 La producción se pensó para abastecer a cinco centrales. Para finales de la década de los 80' cuando finalizó este desarrollo, solo había dos centrales en operación (Atucha I y Embalse) y una tercera en construcción (Atucha II).

2 Los objetos metálicos macroscópicos en general son policristales: están constituidos por muchos cristales microscópicos denominados "granos" en metalurgia (microestructura). Estos pueden estar orientados al azar o bien en forma preferencial respecto de alguna de las direcciones del espacio.

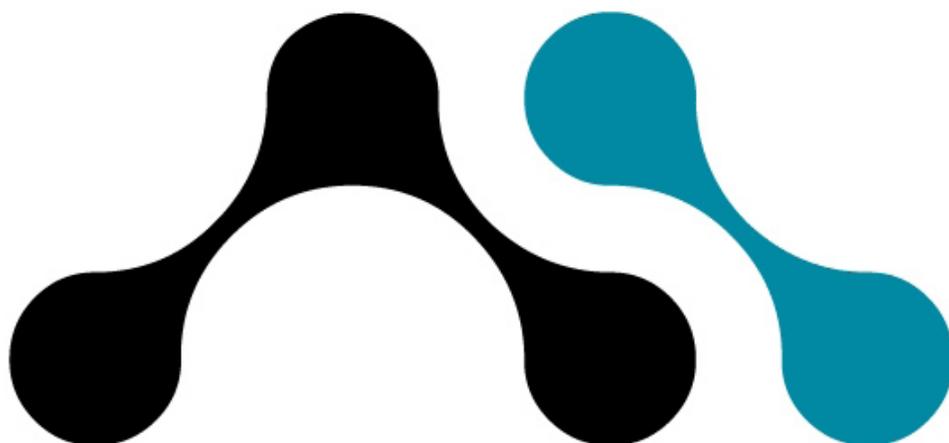
3 Modelo que considera al átomo como una esfera indeformable (rígida) y a las estructuras periódicas que forman los átomos en el espacio (redes cristalinas), como el resultado del apilamiento de capas de esferas (planos cristalinos). Este modelo simplificado explica correctamente

los procesos de deformación plástica en los metales.

4 Planos cristalinos efectivamente ocupados por átomos.

5 Las vainas se presurizan internamente con Helio a presiones mayores a 2.5 MPa. Durante operación debido a la liberación de productos de fisión gaseosos esta presión se in-

crementa, lo cual genera tensiones circunferenciales que podrían generar la propagación de una fisura a través de su pared en presencia de un hidruro radial.



FUNDACION ARGENTINA DE  
**NANOTECNOLOGIA**

(5411) 4518-1715/4518-1716 - 25 de Mayo 1021. C.P. 1650.  
San Martín. Provincia de Buenos Aires. Argentina - [www.fan.org.ar](http://www.fan.org.ar) - [info@fan.org.ar](mailto:info@fan.org.ar)