

# Características de la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$ durante el enfriamiento continuo de la aleación Zircaloy-4

## Characteristics of $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation during continuous cooling in Zircaloy-4 alloy

Presentación: 10/10/2023

### Rocío Leopold

Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)  
rociroleopold@cnea.gov.ar

### Zaira Celiz

Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)  
celiz@cnea.gov.ar

### Sergio Aricó

Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)  
arico@cnea.gov.ar

### Ariel Danón

Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)  
danon@cnea.gov.ar

### Resumen

Se estudió la transformación de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  en procesos de enfriamiento continuo de la aleación Zircaloy-4, usualmente utilizada en el envainado de barras combustibles en reactores nucleares tipo PWR. Se realizaron para ello ensayos de dilatometría con velocidad de enfriamiento variable en probetas con la misma microestructura inicial, que mostraron un comportamiento dependiente de dicha velocidad en la expansión asociada a la transformación. Las muestras ensayadas fueron caracterizadas por microscopía óptica; para interpretar el comportamiento dilatométrico observado se propone preliminarmente una hipótesis basada en posibles cambios en la textura cristalina asociados a la transformación.

Palabras clave: Zry-4, dilatometría, microestructura, textura, etc.

### Abstract

The  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation was studied in continuous cooling processes of the Zircaloy-4 alloy, usually used in the cladding of fuel rods in PWR type nuclear reactors. Regarding this, dilatometry experiments were carried out with variable cooling rate on samples with the same initial microstructure, which showed a behavior dependent on the cooling rate for the expansion associated to transformation. The tested samples were characterized by optical microscopy; a hypothesis based on possible changes in the crystalline texture associated with the transformation is preliminarily proposed to interpret the observed dilatometric behavior.

Keywords: Zry-4, dilatometry, microstructure, texture, etc.

## Introducción

La fabricación de vainas que componen las barras combustibles para reactores nucleares con núcleo de uranio natural exige la utilización de materiales de baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos, razonables propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión. El circonio es uno de los metales que posee muy baja sección de captura neutrónica; sin embargo, para poder ser utilizado como vaina se requiere una optimización de sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Desde temperatura ambiente y hasta los 862 °C el Zr presenta una estructura hexagonal compacta, fase  $\alpha$ ; a temperaturas superiores se estabiliza la fase  $\beta$ , cúbica de cuerpo centrado. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, es conveniente elevar esta temperatura de transformación mediante el aleado con elementos adecuados, prestando atención, al mismo tiempo, al intervalo de temperaturas que ofrezcan las mejores condiciones para el trabajado en caliente. Además, es importante que los mismos aleantes mejoren la resistencia a la corrosión.

Sobre esta base de requerimientos la industria nuclear ha desarrollado y utilizado, a lo largo de décadas, varias aleaciones base Zr; entre ellas, la aleación Zry-4, con agregados de Sn (aleante principal), Cr y Fe, ha tenido un rol protagónico dentro de los materiales estructurales para reactores nucleares tipo PWR. Los tres elementos aleantes del Zry-4 mejoran las propiedades de resistencia a la corrosión; la proporción de cada uno de ellos es cercana a la correspondiente al mejor comportamiento a la corrosión observado en la respectiva aleación binaria (Zr-Sn, Zr-Fe, Zr-Cr).

Las aleaciones de circonio sufren cambios microestructurales pronunciados cuando son sometidas a rampas de calentamiento y enfriamiento. Un aumento de la temperatura desde la fase de equilibrio  $\alpha$  (hcp) produce su transformación paulatina a fase  $\beta$  (bcc), que nuclea y crece en los bordes y dentro de los granos  $\alpha$ , generándose un intervalo de temperaturas en el que coexisten ambas fases  $\alpha + \beta$ . Si la temperatura continúa en aumento se alcanzará un valor límite en el que toda la fase  $\alpha$  se haya transformado a  $\beta$ . Al enfriarse el proceso se invierte y los granos  $\beta$  se transforman nuevamente en  $\alpha$ , generándose diferentes tipos de microestructuras asociables a una transformación tipo Widmanstätten, con dimensiones características determinadas principalmente por la morfología de la fase  $\beta$  y las velocidades de enfriamiento [1].

Es un hecho informado que durante la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  se establece una relación de orientación bien definida entre las fases madre e hija, denominada relación de Burger [2]. La misma determina que los planos (0002) de la fase  $\alpha$ -hcp sean paralelos a los planos (110) de la fase  $\beta$ -bcc y a la vez una de las direcciones  $\langle 11\text{-}20 \rangle$  de la fase  $\alpha$ -hcp sea paralela a una de las direcciones  $\langle 111 \rangle$  de la fase  $\beta$ -bcc. La relación de orientación de Burger puede producir 6 posibles orientaciones, simétricamente equivalentes, denominadas variantes, durante la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  y 12 variantes durante el enfriamiento cuando el material experimenta la transformación inversa. Si las 72 combinaciones de variantes posibles estuvieran igualmente presentes, cualquier textura inicial de partida luego de un ciclo térmico  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  debería modificarse considerablemente generándose una textura aleatoria. Sin embargo, muchas investigaciones muestran que esto no ocurre y que en algunos casos la textura final resultante es muy similar a la inicial, evidenciándose una activación preferencial de ciertas orientaciones o selección de variantes. Este efecto de “memoria de textura” ha sido atribuido entonces a un proceso de selección de variantes.

La microestructura del Zry-4 ha sido estudiada por varios autores previamente. Woo y Tangri [3] relacionaron la microestructura de esta aleación con la velocidad de enfriamiento y el contenido de oxígeno, presentándose las siguientes morfologías: lenticular, placas paralelas, canasta tejida y martensítica. Estas observaciones fueron corroboradas por Pérez [4] quien estudió las microestructuras resultantes de este material luego de procesos de soldadura.

En este trabajo se estudia el comportamiento dilatométrico de la aleación Zry-4 en ciclos térmicos simples, constituidos por un segmento de calentamiento, uno isotérmico de permanencia acotada a alta temperatura y uno de enfriamiento continuo a velocidades variables. De esta forma, tras el análisis de las curvas dilatométricas y la observación de la microestructura final con microscopio óptico se propone correlacionar la variación de la amplitud de transformación de fase y el cambio en la microestructura final con el cambio en el mecanismo de transformación al variar la velocidad de enfriamiento.

## Desarrollo

Las probetas utilizadas en los ensayos dilatométricos del presente trabajo se obtuvieron a partir de una barra de Zry-4 donada por la empresa alemana Siemens. Se maquinaron cilindros de 10 mm de largo por 4 mm de diámetro de forma tal que su eje principal coincidiera con la dirección longitudinal de la barra de origen. La composición química de la aleación de Zry-4 utilizada puede verse en la *Tabla 1*.

Elemento	Concentración [%p]
Zr	balance
Sn	$1.26 \pm 0.06$
Fe	$0.20 \pm 0.06$
Cr	$0.11 \pm 0.01$

Tabla 1: Composición química de la aleación utilizada.

Los ensayos se realizaron en un dilatómetro de alta resolución y alta velocidad Bähr DIL 805 A. Se decidió fijar la atmósfera de ensayo en vacío de  $5 \times 10^{-4}$  mbar para el ciclo de calentamiento e intervalo isotérmico, mientras que para el enfriamiento se fijó una atmósfera inerte de argón. Se aseguró que el estado metalúrgico inicial de todas las probetas utilizadas fuera el mismo por medio del estudio con microscopía óptica.

El programa térmico para las probetas ensayadas constó de tres segmentos: un calentamiento a  $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ , una etapa isotérmica a  $1000^\circ\text{C}$  durante 60 segundos (esto es, en el campo de fase  $\beta$ ) y un enfriamiento realizado a velocidad X (con  $X = 1, 1.25, 1.5, 2, 5$  y  $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ).

En la *Figura 1* se exhibe un esquema-ejemplo de los ciclos térmicos efectuados cuando  $X = 10^\circ\text{C/s}$ .

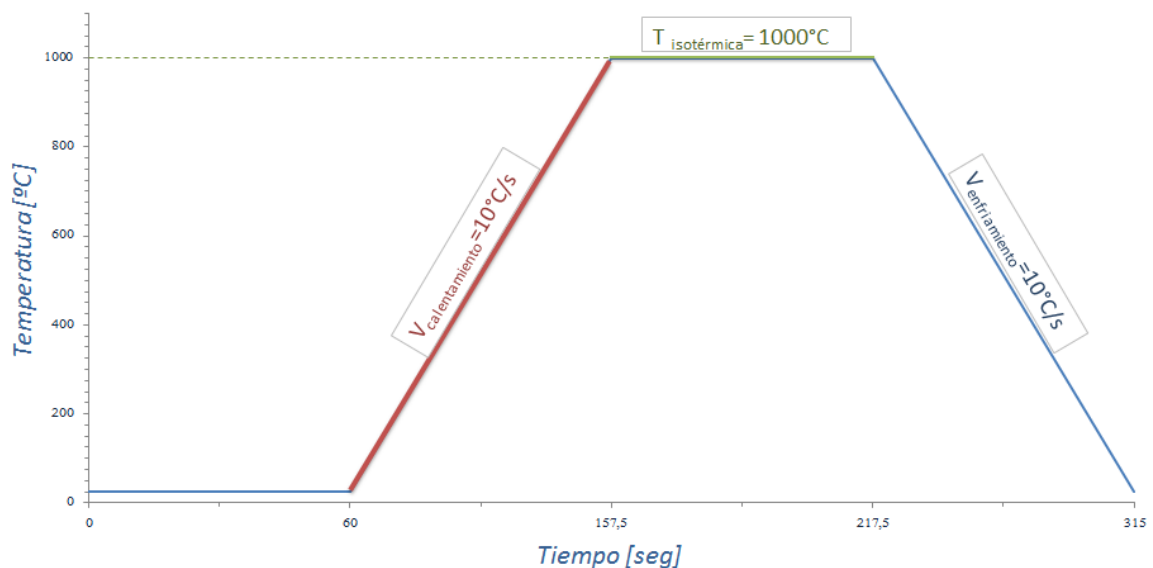


Figura 1: Ejemplo de ciclo térmico con velocidad de enfriamiento igual a la velocidad de calentamiento.

Las curvas de variación relativa de longitud vs. temperatura fueron analizadas individualmente y comparadas entre sí en el segmento de enfriamiento del ciclo térmico. Para el análisis se consideró que, al inicio de la etapa de enfriamiento, las probetas ensayadas presentan las mismas características microestructurales. Esta suposición es válida ya que inicialmente se realizó un análisis metalográfico de una pequeña sección de cada probeta para corroborar la equivalencia de las respectivas microestructuras, y además teniendo en cuenta que las condiciones de calentamiento y permanencia isotérmica son iguales en todos los ensayos.

Para cada velocidad de enfriamiento se estimó la amplitud de la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  como la diferencia en el cambio relativo de longitud registrado entre las temperaturas de transformación  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ . Para determinar estas temperaturas de transformación se utilizó el criterio de máximos y mínimos [5]. Este método consiste en tomar los valores extremos cuando se produce una transformación de fase en el gráfico de cambio relativo de longitud vs. tiempo, y calcular la diferencia entre ambos para así obtener la amplitud de la transformación, ver *Figura 2(a)*.

Para conocer la microestructura tanto del material inicial como de las probetas luego de ser ensayadas, se cortaron muestras según secciones transversales e incluyeron en resina epoxi. La preparación superficial se efectuó aplicando un proceso de desbaste con papeles esmeriles hasta granulometría 1500 (SiC) seguida de una etapa de pulido mecánico con pasta de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente se les efectuó un ataque químico con una solución de 5% HF, 45% HNO<sub>3</sub> y 50% H<sub>2</sub>O, para revelar la microestructura. Las micrografías se obtuvieron con un microscopio óptico Olympus BX60M utilizando luz polarizada.

## Resultados

Los resultados obtenidos a partir del análisis de los ensayos realizados se presentan en dos secciones denominadas: Análisis de las curvas dilatométricas y Análisis metalográfico.

### ANÁLISIS DE LAS CURVAS DILATOMÉTRICAS

En la *Figura 2(a)* se presenta un gráfico modelo del método empleado para medir la amplitud de la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  en la curva dilatométrica y en la *Figura 2(b)* el conjunto de curvas dilatométricas obtenidas en la etapa de enfriamiento.

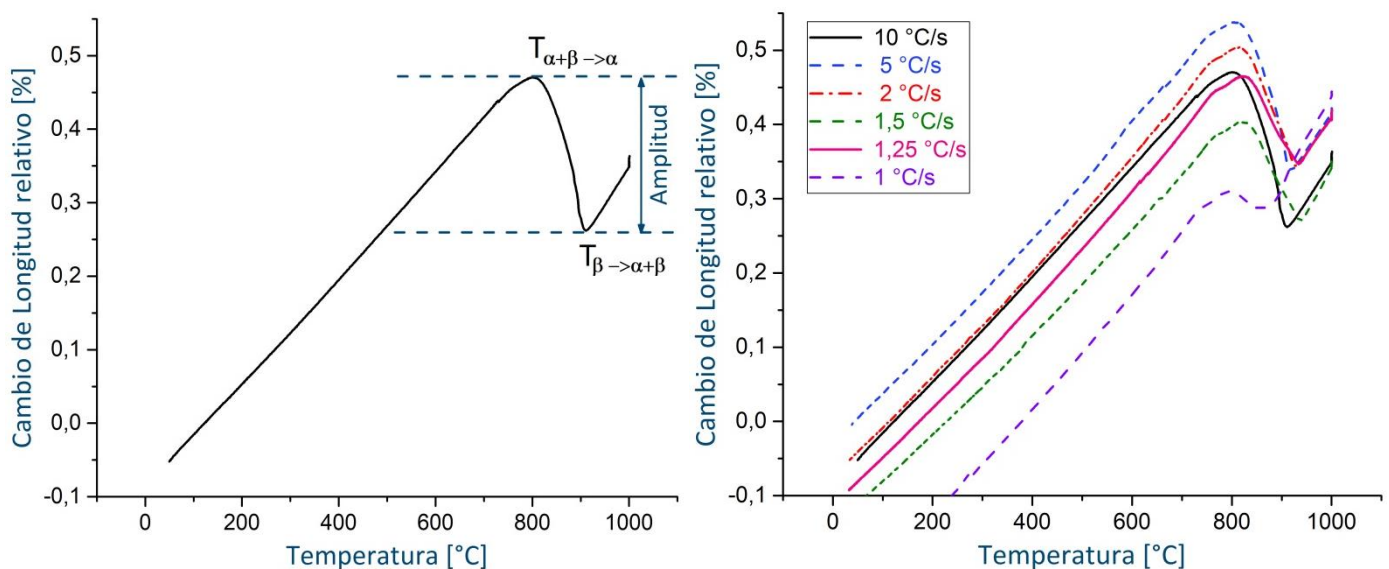


Figura 2: Curva modelo con el método de medición de la amplitud (a). Curvas dilatométricas a distintas velocidades de enfriamiento (b)

De cada curva presentada en la *Figura 2(b)* se puede obtener la amplitud. Para evaluar el cambio de amplitud (es decir, la variación de volumen específico) según la velocidad de enfriamiento durante la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  en enfriamiento se grafican los resultados en la *Figura 3*. Dicha figura permite visualizar la amplitud vs. velocidad de enfriamiento para el intervalo de velocidades entre 1°C/s y 10°C/s.

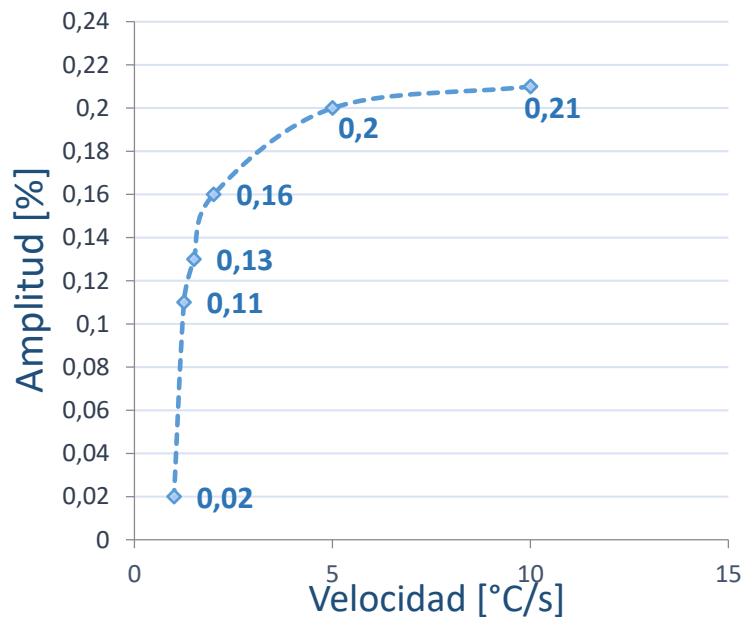


Figura 3: Gráfico de la amplitud de transformación de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  en función de las distintas velocidades de enfriamiento

Se puede observar una amplitud creciente desde 1 °C/s hasta 10 °C/s, teniendo en cuenta, además, que a partir de los 5°C/s el módulo de la pendiente de la curva de variación de amplitud es mucho menor que a velocidades más bajas. De esta forma, el análisis de la pendiente de la curva permite diferenciar dos zonas características: la de velocidades menores a 5°C/s con cambios pronunciados de amplitud en un intervalo estrecho de velocidades de enfriamiento (de 1 a 2°C/s) y la de velocidades iguales o mayores a 5 °C/s con cambios de amplitud prácticamente constantes debido a un efecto de saturación. La diferencia encontrada entre ambos extremos de la curva de amplitud podría estar relacionada con el tipo de mecanismo transformación de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  operante en cada rango de velocidad. A su vez, el tipo de mecanismo de transformación podría influir sobre cambios en la textura desarrollados durante la transformación en enfriamiento.

La alta amplitud de transformación encontrada en el extremo de altas velocidades daría indicios de la presencia de un mecanismo de selección de variantes que conduce al desarrollo de una fuerte textura y por ende de un alto grado de anisotropía, que redundaría en una fuerte expansión térmica del material.

En el extremo opuesto, las bajas velocidades de enfriamiento durante la transformación favorecerían el desarrollo de una textura más aleatoria, manifestada a través de amplitudes de transformación suavizadas y la ausencia de selección de variantes.

En otras palabras, el cambio en el mecanismo de transformación de fase operante a cada velocidad de enfriamiento podría dar lugar a cambios en la textura producidos como consecuencia de los diferentes mecanismos de selección de variantes operantes en cada caso durante la transformación.

#### ANÁLISIS METALOGRAFICO

En la *Figura 4* se presenta la microestructura inicial de las probetas de Zry-4.

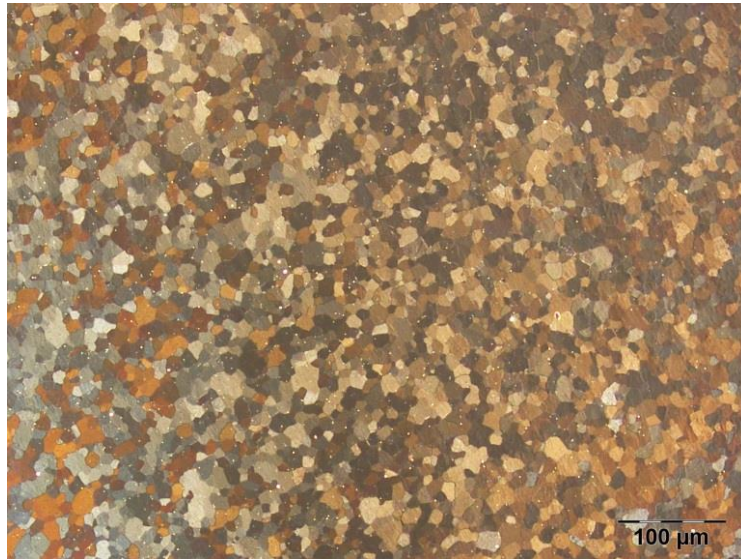


Figura 4: Microestructura inicial de las probetas de Zry-4 ensayadas en el dilatómetro.

La imagen muestra una microestructura inicial uniforme, conformada por granos equiaxiales de un tamaño aproximado comprendido entre 10 y 20 micrones.

Las microestructuras finales obtenidas luego de los enfriamientos a 1, 5 y 10°C/s se presentan en la *Figura 5*.



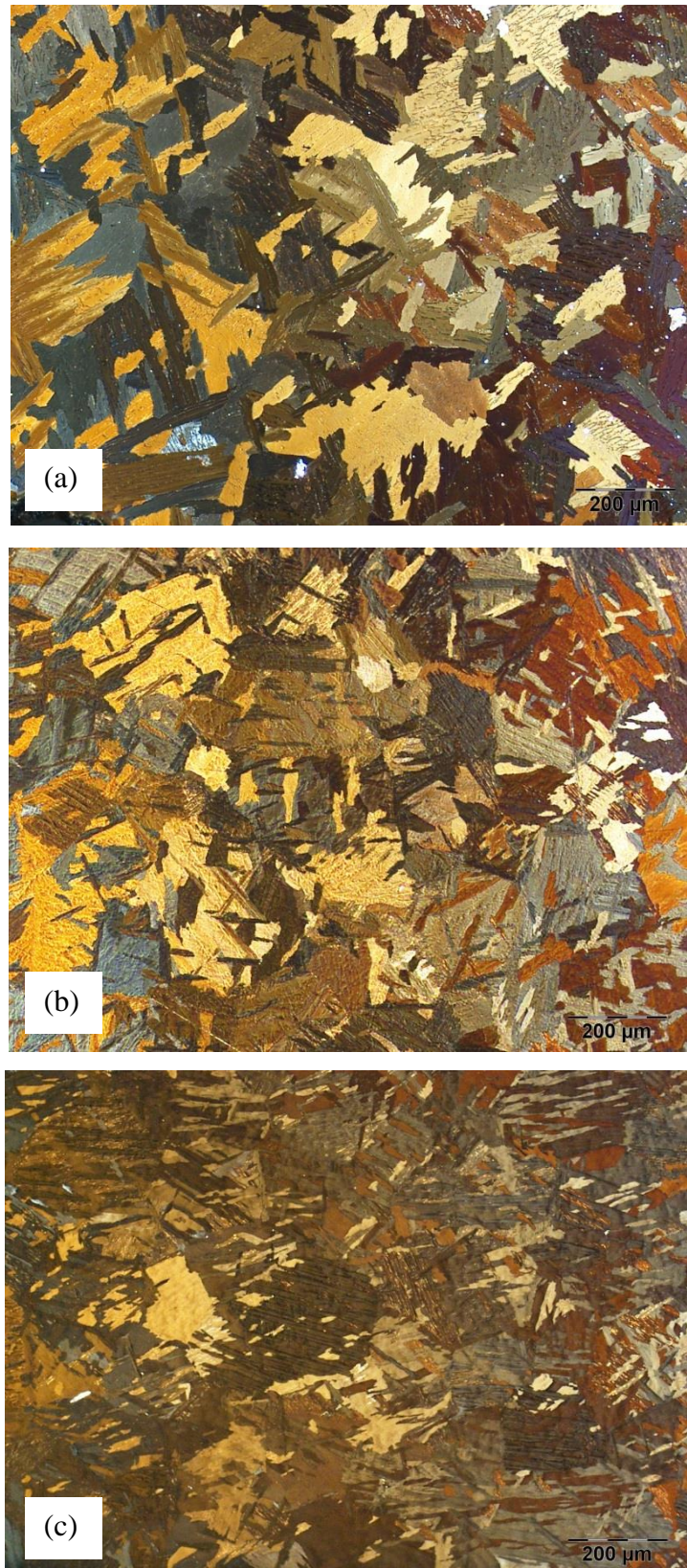


Figura 5: Microestructura final de las probetas de Zry-4 ensayadas con velocidades de enfriamiento de 1 °C/s (a), 5 °C/s (b) y 10 °C/s (c), respectivamente.

Luego de los enfriamientos se aprecia que la morfología predominante está asociada a una transformación tipo Widmanstätten “canasta tejida” y, en algunos sectores, granos tipo placa paralela. Realizando una comparación de las imágenes obtenidas para las velocidades límite de 1 y 10 °C/s, *Figura 5(a)* y *5(c)* respectivamente, es notorio el

cambio manifestado en el grosor de las placas de  $\alpha$ , el cual disminuye a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento; observaciones similares fueron reportadas en el trabajo de Woo [3].

El análisis metalográfico realizado evidencia una fuerte incidencia de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura final, favoreciéndose la aparición de morfologías muy finas a altas velocidades o más gruesas en el extremo de bajas velocidades. Estas diferencias microestructurales podrían ser explicadas, al igual que el comportamiento dilatométrico, desde el punto de vista de los diferentes mecanismos de transformación de fase actuantes dentro del rango de velocidades de enfriamiento estudiado; en este sentido jugaría un rol preponderante la selección de variantes producidas durante la transformación, con un posible impacto adicional sobre la textura final.

## Conclusiones

Se corroboró la fuerte dependencia de la microestructura final formada con respecto a la velocidad de enfriamiento; a esto podrían añadirse cambios en la textura manifestados por el comportamiento dilatométrico. Existe además un rango de velocidades de enfriamiento en donde estos fenómenos se pueden observar con mayor facilidad.

## Referencias

- [1] Massih, A.R. y Jemkvist, L.O. (2021). Solid state phase transformation kinetics in Zr-base alloys. Scientific reports, 10:7022. doi: 10.1038/s41598-021-86308-w
- [2] Burgers, W.G. (1934). On the process of transition of the Cubic-Body-Centered modification into the Hexagonal-Closed-Packed modification of Zirconium, Physica 1, 561–586.
- [3] Woo, O.T y Tangri K. (1978). Transformation characteristics of rapidly heated and quenched zircaloy-4-oxygen alloys, Journal of Nuclear Materials, 79, 82-94. doi: 10.1016/0022-3115(79)90435-5
- [4] Pérez, T.E. y Saggese, M.E. (1982). Welding structures in gas tungsten arc-welded zircaloy-4, Metallography, 15:43-52
- [5] Fong, W.L. (2013). Phase transformation, texture and mechanical anisotropy in zirconium alloys. Institute of Mechanical and aerospace engineering, Ottawa-Carleton. doi: 10.22215/etd/2013-09989