

Obtención de la ecuación constitutiva de ampollas de hidruros mediante nanoindentación.

J. Ruiz Hervías, M.A. Martín Rengel, F.J. Gomez-Sanchez, A. Rico

Resumen – En el presente trabajo, se ha desarrollado un procedimiento experimental para generar ampollas de hidruros de circonio (“blisters”) en vainas de combustible nuclear. Dichas ampollas son similares a las encontradas en vainas irradiadas con hidruración severa. En una ampolla preparada en el laboratorio mediante esta técnica, se efectuaron ensayos de nanoindentación. Se desarrolló un modelo numérico, mediante el método de los elementos finitos, para ajustar las curvas carga-penetración de estos ensayos de nanoindentación. Por medio de un procedimiento inverso que combina resultados experimentales de nanoindentación y el modelo numérico, se determinó la ecuación constitutiva de las ampollas de hidruro.

1. INTRODUCCIÓN.

Las vainas de combustible nuclear son tubos de pared delgada que contienen las pastillas cerámicas de combustible y los productos de fisión. Dichas vainas se fabrican con aleaciones de circonio. Uno de los principales procesos de degradación que sufren las vainas de combustible es la absorción de hidrógeno, que puede conllevar la formación de hidruros de circonio en el interior de las mismas. Se ha comprobado que dichos hidruros pueden mermar las propiedades mecánicas y el comportamiento en fractura de las vainas de combustible [1].

Los hidruros, debido principalmente a procesos de disolución y re-precipitación, pueden adoptar distinta morfología y orientación en la vaina a lo largo de las distintas etapas del ciclo de combustible. Una de las situaciones que puede ser más desfavorable para la degradación de las propiedades mecánicas es la formación de ampollas de hidruros en la superficie exterior de la vaina. Las ampollas son zonas extremadamente ricas en hidruros de circonio. Su formación es atribuida a presencia de “puntos fríos” en la superficie de la vaina debido a la exfoliación local de la capa de óxido de circonio que la recubre.

En este trabajo se ha desarrollado en el laboratorio un procedimiento experimental que permite producir ampollas de hidruros en vainas de combustible nuclear. Estas ampollas son similares a las encontradas en vainas irradiadas que presentaban hidruración severa por exfoliación de la capa de óxido [2].

Para caracterizar el comportamiento mecánico de las ampollas de hidruro, debido a su pequeño tamaño, se realizaron sobre ellas ensayos de nanoindentación. Los ensayos se realizaron a 20 °C. Adicionalmente, se ha desarrollado una metodología que permite, a partir de los ensayos de nanoindentación, obtener la curva tensión deformación plástica de la ampolla de hidruros. Esta metodología combina los resultados experimentales de los ensayos de nanoindentación, con simulaciones numéricas efectuadas mediante el método de los elementos finitos. Mediante un algoritmo iterativo, se consigue que las simulaciones numéricas ajusten, de forma casi perfecta, las curvas carga-penetración de los ensayos de nanoindentación. Este algoritmo ha sido usado en otros trabajos por los autores [3,4] para ajustar los resultados de ensayos de tracción en anillo y

compresión diametral. Consiste, fundamentalmente, en modificar la curva tensión-deformación plástica del material (en este caso la ampolla de hidruro) de manera que se reduzca en cada iteración la diferencia entre las simulaciones numéricas y los resultados experimentales.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Producción y caracterización de ampollas de hidruros.

En primer lugar se cargaron muestras de vainas de ZIRLO® de 100 mm de longitud con 500 ppm de hidrógeno mediante una técnica de carga catódica [1]. En el interior de la vaina prehidrurada se introdujo un cartucho calefactor de elevada potencia. Mediante el cartucho, se calentó la vaina hasta que su superficie exterior alcanzara los 400-410 °C de temperatura. Para generar un punto frío en la superficie de la vaina, se puso en contacto una punta de cobre refrigerada con dicha superficie. De este modo, parte del hidrogeno introducido en la vaina mediante carga catódica migró hacia el punto frío formándose una ampolla de hidruro.

Se prepararon cortes transversales de vainas con ampollas de hidruros para la realización de los ensayos de nanoindentación. El proceso de preparación seguido es el mismo ya empleado por los autores en trabajos previos [5].

2.2. Ensayos de nanoindentación.

Los ensayos de nanoindentación fueron realizados mediante un nanoindentador AGILENT G200. Se empleó una punta esférica de diamante con un radio nominal de 5 µm. El equipo aplicó la carga por medio de una bobina electromagnética con una resolución en carga de 50 nN. Sobre la ampolla de hidruro, se efectuaron series de 20 indentaciones con una profundidad de penetración máxima de 2 µm. Las indentaciones estaban separadas 20 µm para evitar la interacción entre los resultados obtenidos en las diferentes huellas.

El módulo elástico y la dureza se determinaron usando el método de Oliver y Pharr [6]. A partir de los registros carga vs. penetración de los ensayos de nanoindentación se calculó la pendiente de la rama de descarga S , en el punto de carga máxima. Dicha variable está relacionada con el módulo reducido E^* , y el área de contacto proyectada A , mediante la ecuación (1):

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\beta} E^* \sqrt{A} \quad (1)$$

Donde β es un factor de corrección estimado mediante simulaciones por elementos finitos. Para el caso de una punta esférica tiene un valor de 1. El área de contacto para una punta esférica se puede calcular en función de la profundidad de penetración, h_p , la cual a su vez depende de la profundidad de penetración total h_t :

$$h_p = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (2)$$

Donde P es la carga máxima alcanzada en el ensayo y ε es una constante que depende de la geometría del nanoindentador. Para una punta esférica su valor es 0.75

Es necesario conocer de forma precisa la geometría del indentador para poder determinar el área de contacto, A , entre el indentador y la superficie de la muestra a carga máxima. Para evitar errores en la determinación del módulo elástico y la dureza, se suele realizar un proceso de calibración con un material de módulo elástico conocido. En este caso se realizó una calibración con una muestra de vaina de ZIRLO en estado de recepción. El módulo elástico se tomó de los resultados obtenidos por los autores, como $E=82\text{GPa}$ [1].

Finalmente, el módulo elástico reducido E^* , esta correlacionado con el módulo elástico mediante la ecuación (3):

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

Donde E, E_i, ν y ν_i son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson de la muestra y el nanoindentador, respectivamente.

Finalmente, la dureza se puede calcular mediante la expresión (4):

$$H = \frac{P}{A} \quad (4)$$

2.3. Simulación numérica

Se desarrolló un modelo de elementos finitos en 2D para simular los ensayos de nanoindentación con punta esférica. Para ello se utilizó el código comercial ABAQUS v6.13.4. Se empleó una malla axisimétrica (ver figura 1), y se utilizaron en ella elementos de segundo orden con un esquema de integración reducida. El tamaño de elemento en la zona de contacto es de 0,1 μm.

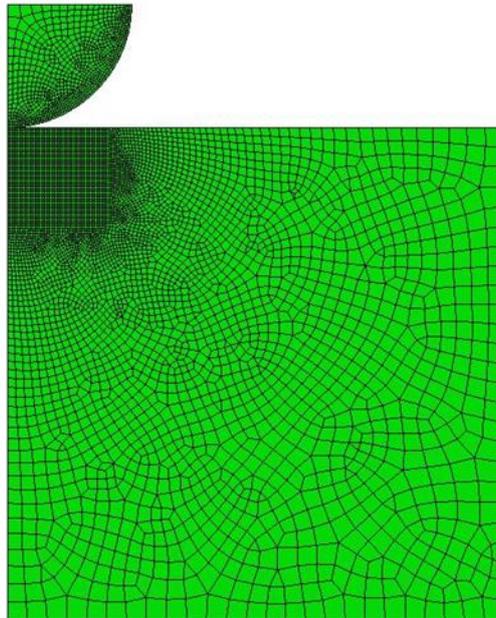


Figura 1. Malla de elementos finitos axisimétrica.

La punta se modelizó como una esfera de diamante con un radio de 5 μm, módulo elástico de 1140 GPa y un coeficiente de Poisson de 0,07. La ampolla de hidruros se modelizó como un material elastoplástico.

Las condiciones de contorno del problema son una simetría respecto al eje vertical y desplazamientos nulos en el lado opuesto y la parte inferior de la ampolla. La punta se desplaza verticalmente imponiendo un desplazamiento en su parte superior.

2.4. Algoritmo iterativo

La curva tensión-deformación plástica de la ampolla de hidruros se determina empleando un algoritmo iterativo. Como ya se ha comentado, este algoritmo ya ha sido utilizado con éxito por los autores en trabajos previos [5].

El algoritmo parte de la curva experimental carga-desplazamiento (*P-h*) del ensayo de nanoindentación. Como puede observarse en la figura 2, donde se compara dicho registro

experimental ($P-h$) con una simulación del ensayo de nanoindentación suponiendo un comportamiento elástico y lineal, la ampolla de hidruro presenta una plastificación importante.

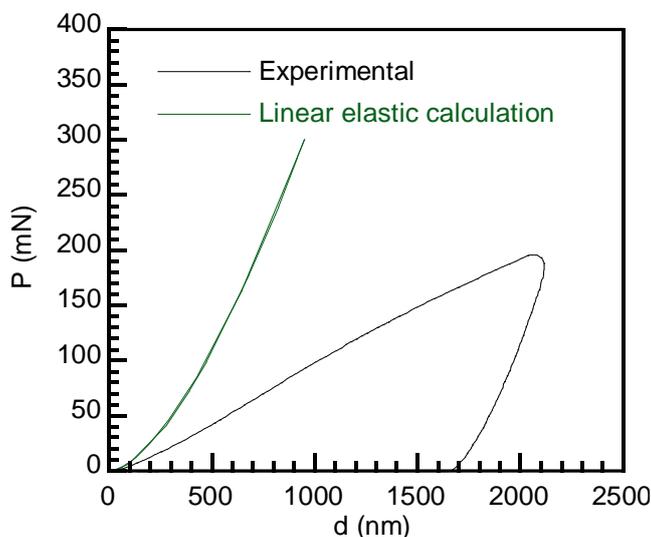


Figura 2. Registro experimental carga vs. penetración del ensayo de nanoindentación y simulación del ensayo de nanoindentación suponiendo comportamiento elástico y lineal.

El primer paso del algoritmo iterativo consiste en obtener una curva inicial P_1-h_1 , calculada utilizando una primera curva tensión-deformación ($\sigma_1-\epsilon_1$). Al mismo tiempo, el máximo valor de deformación plástica equivalente, $\epsilon_{max,1}$, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\epsilon_{max} = 0.4 \frac{a}{R} \quad (5)$$

Donde R es el radio de la esfera y a es el radio del área de contacto proyectada (figura 3)

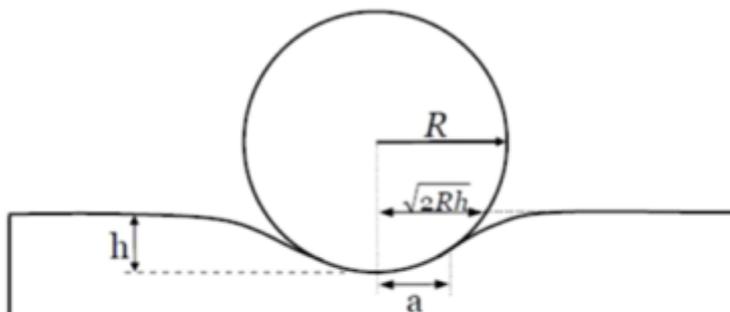


Figura3. Definición del radio del área de contacto.

En la figura 4 se puede ver la primera curva tensión deformación plástica empleada en el algoritmo (gráfica superior) y la primera curva P_1-h_1 comparada con el registro experimental $P_{exp}-h_{exp}$ (gráfica inferior).

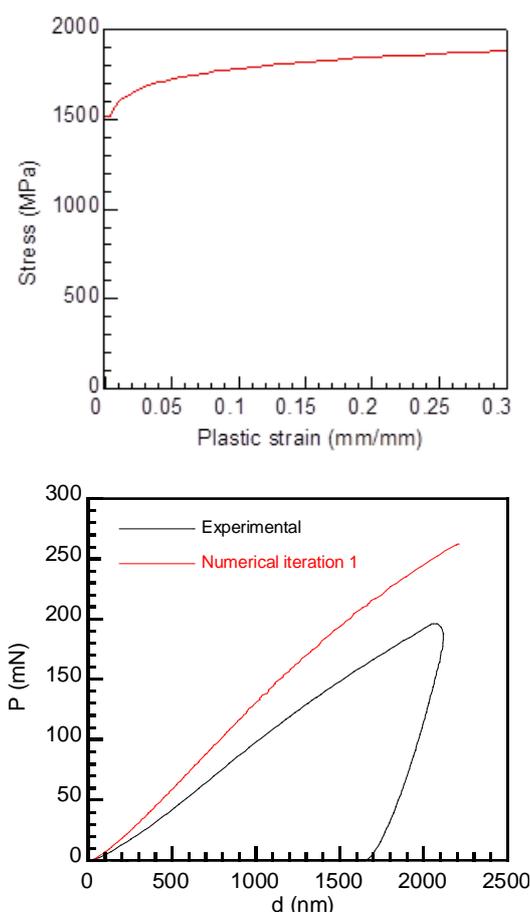


Figura 4. Curva tensión deformación plástica inicial (gráfica superior) y curva carga-penetración obtenida en la primera iteración P_1-h_1 (gráfica inferior)

Las curvas sucesivas $\sigma_{i+1}-\varepsilon_{i+1}$ se obtienen aplicando las siguientes expresiones:

$$\sigma_{i+1}(\varepsilon) = 0.4 \sigma_i(\varepsilon) \frac{P_{\text{exp}}(d)}{P_i(d)} + 0.6 \sigma_i(\varepsilon) \quad (6)$$

La relación entre ε y d se establece haciendo la deformación plástica cero para el desplazamiento d_{min} , donde la curva plástica inicial se separa de la correspondiente al registro experimental carga-desplazamiento ($d_{\text{min}} \approx 250$ nm). Los valores intermedios se interpolan usando las expresiones (7) y (8):

$$d = d_{\text{min}} + (d_{\text{max}} - d_{\text{min}}) t \quad (7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}} t^\alpha \quad (8)$$

Donde t es un parámetro de interpolación que varía entre 0 y 1, mientras que α es un exponente igual a 0,5, 1 ó 2.

El proceso iterativo de cálculo se muestra en la figura 5. Mediante la aplicación sucesiva del procedimiento descrito, se llega a una curva tensión-deformación plástica que reproduce, casi a la perfección, el registro experimental del ensayo de nanoindentación.

La implementación del algoritmo fue desarrollada en lenguaje Python por medio de una aplicación no-comercial que permite enviar cálculos, analizar resultados, modificar la curva tensión-deformación plástica y enviar nuevos cálculos de manera automática.

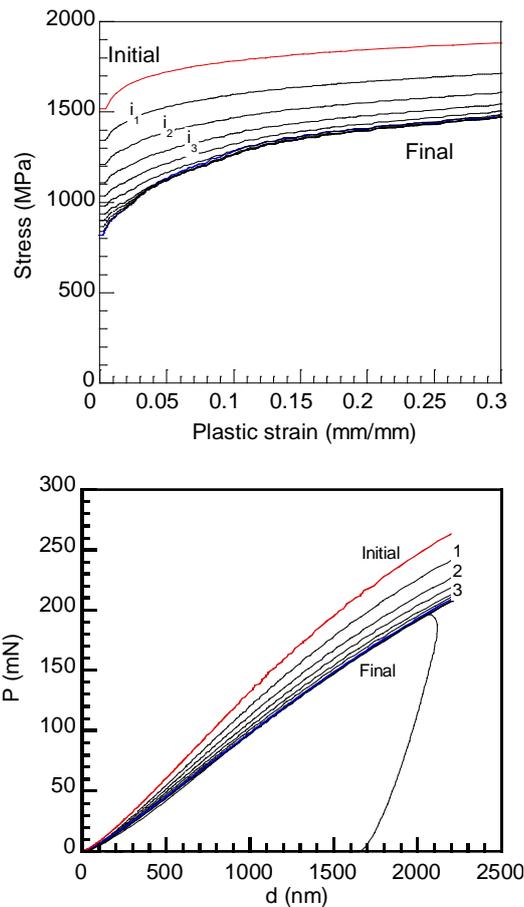


Figura 5. Aplicación del algoritmo iterativo: Evolución de la curva tensión-deformación (gráfica superior) y curvas simuladas P-h (gráfica inferior).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las ampollas de hidruros

En la figura 6, se puede ver el corte transversal de una muestra de vaina con ampolla de hidruro. La ampolla (zona brillante en la foto) está rodeada por una zona con muy alta densidad de hidruros. La ampolla ocupa, en su parte más profunda, el 50% de la pared de la vaina. Como puede observarse en la figura 6, la ampolla tiene una forma similar a medio hexágono irregular con los vértices redondeados. Esta forma y tamaño de la ampolla preparada en el laboratorio, es muy similar a las que presentan las ampollas encontradas en material irradiado con hidruración severa por exfoliación.

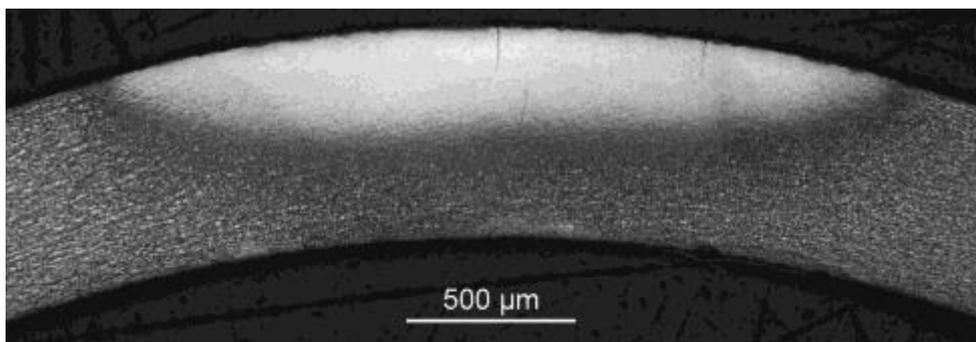


Figura 6. Corte transversal de muestra de vaina de combustible con ampolla de hidruro.

3.2. Ensayos de nanoindentación

En la figura 7 se muestran las curvas carga-penetración correspondientes a los ensayos de nanoindentación efectuados en la ampolla de hidruros.

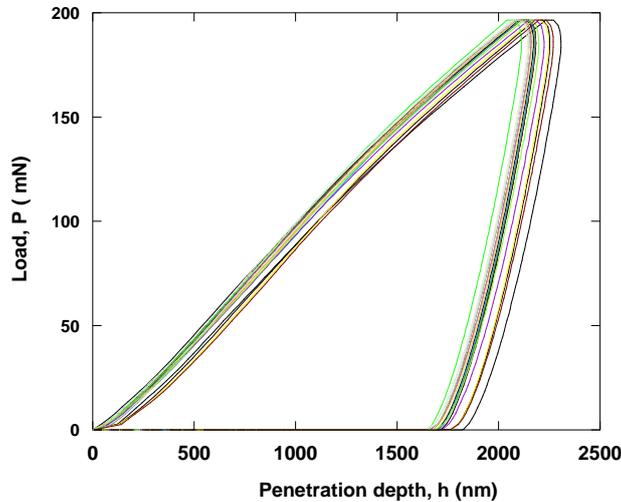


Figura 7. Curvas carga-penetración de los ensayos de nanoindentación efectuados sobre la ampolla de hidruros.

Como puede observarse en dicha figura, las curvas correspondientes a los distintos ensayos realizados son prácticamente coincidentes. Mediante el método de Oliver y Pharr, y teniendo en cuenta las propiedades mecánicas del nanoindentador ($E=1140$ GPa, y un coeficiente de Poisson igual a 0,07), se calculó el módulo elástico y la dureza para cada ensayo. El valor calculado del módulo elástico es $(99,0 \pm 4,5)$ GPa y la dureza tiene un valor de $(4,0 \pm 0,3)$ GPa, donde los errores corresponden a la desviación estándar de las medidas.

3.3. Algoritmo iterativo

El resultado final del algoritmo iterativo es la curva tensión vs. deformación plástica que genere una curva $P-h$ lo más parecida posible al registro experimental correspondiente al ensayo de nanoindentación. En la figura 8 se muestra la curva tensión vs. deformación plástica (gráfica izquierda) que mejor ajusta el registro experimental del ensayo de nanoindentación (ver gráfica derecha de la figura 8). Esta curva tensión vs. deformación plástica será considerada como la ecuación constitutiva de la ampolla de hidruro. Puede observarse que la dicha curva proporciona un ajuste casi perfecto del registro experimental obtenido en el ensayo de nanoindentación.

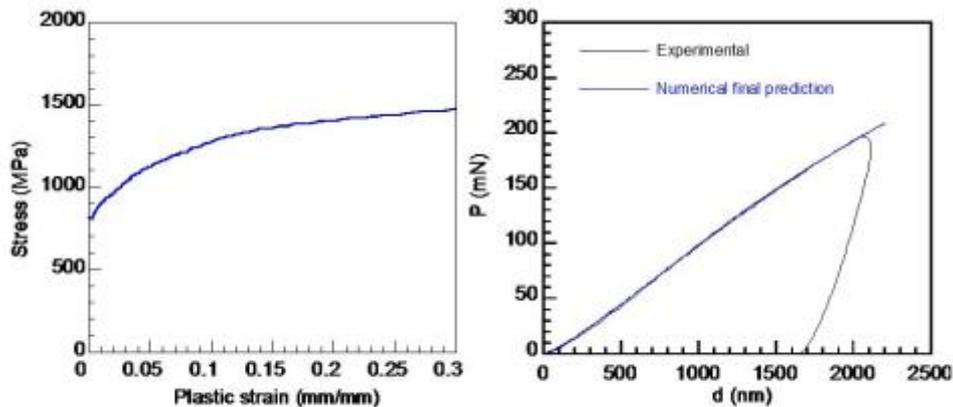


Figura 8. Curva tensión-deformación plástica (izquierda) que mejor reproduce los datos experimentales (derecha)

4. CONCLUSIONES.

En la presente ponencia se propone un procedimiento experimental que permite reproducir ampollas de hidruros en vainas de combustible nuclear en laboratorio. Estas ampollas son similares a las encontradas en vainas irradiadas que presentan hidruración severa asociada con procesos de exfoliación.

Se ha desarrollado un método original para determinar la ecuación constitutiva de una ampolla de hidruro generada en laboratorio, a partir de ensayos de nanoindentación. Para ello se ha empleado un original algoritmo iterativo que combina las curvas experimentales carga-penetración ($P-h$) de ensayos de nanoindentación con simulaciones numéricas efectuadas mediante el método de los elementos finitos.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean expresar su gratitud al Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), a ENRESA y a ENUSA por la financiación de este trabajo y su colaboración técnica en el mismo.

Igualmente agradecen la colaboración del profesor de la Universidad Rey Juan Carlos D. Jesús Rodríguez Pérez en la presente investigación.

REFERENCIAS.

[1] M.A. Martin Rengel *Integridad estructural de vainas de combustible nuclear en condiciones de almacenamiento temporal en seco*. (Tesis doctoral, UPM, 2009), ENRESA, Publicación Técnica 05-2010.

[2] EPRI "Hot Cell Examination of extended Burnup Fuel from Calvert Cliffs-1". Volume 2, Technical Report, Chalk River Laboratories. (1994).

[3] F.J. Gómez, M.A. Martín-Rengel and J. Ruiz-Hervias "Método inverso para obtener la curva tensión deformación plástica a partir de ensayos no convencionales" *Anales de Mecánica de la fractura*, 31, 317-322 (2014).

[4] F.J. Gómez, M.A. Martin-Rengel, J. Ruiz-Hervias "Inverse method to determine the plastic stress strain curve from non-conventional tests" in proceedings of 10th International Conference on Advances in Experimental Mechanics, Edinburgh, UK, 2015.

[5] A. Rico, M.A. Martin-Rengel, J. Ruiz-Hervias, J. Rodriguez, F.J. Gomez-Sanchez "Nanoindentation measurements of the mechanical properties of zirconium matrix and hydrides in unirradiated pre-hydrided nuclear fuel cladding" *Journal of nuclear materials*, 452, 69-76 (2014).

[6] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Journal of Materials Research.*, 7, 1564-1583 (1992)