

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 782**

51 Int. Cl.:

C22F 1/10 (2006.01)

C22C 16/00 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2006 PCT/US2006/020212**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2007 WO07030165**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2006 E 06771150 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 1969152**

54 Título: **Material de tira de circonio y proceso para fabricarlo**

30 Prioridad:

07.09.2005 US 221015

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.02.2017

73 Titular/es:

**ATI PROPERTIES LLC (100.0%)
1600 N.E. Old Salem Road
Albany OR 97321, US**

72 Inventor/es:

EUCKEN, CRAIG, M.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 600 782 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de tira de circonio y proceso para fabricarlo

5 **Antecedentes**

10 Ciertas realizaciones no limitantes de la presente divulgación se refieren a métodos para la producción de tiras de circonio sustancialmente puro para la formación de diversos artículos de fabricación tales como paneles para intercambiadores de calor de placas y componentes de relleno de torres de alto rendimiento. La tira de circonio de la presente divulgación tiene una pureza y una estructura cristalina que permiten la deformación necesaria en la formación de diversos artículos de fabricación. Otras realizaciones no limitantes se refieren a métodos para el procesamiento del circonio altamente purificado en tiras adecuadas para la formación de artículos de fabricación, tales como paneles para intercambiadores de calor de placas y el relleno de torres de alto rendimiento.

15 **Descripción de la técnica relacionada**

20 Los intercambiadores de calor, tales como, por ejemplo, los intercambiadores de calor de calandria y los de placas, se usan para recuperar o disipar la energía térmica, por ejemplo, la energía térmica producida durante los procesos industriales. La energía térmica se transfiere normalmente desde un aire o flujo de fluido caliente hasta un aire o flujo de fluido frío por conducción a través de barreras que separan el aire o fluido caliente del aire o fluido frío.

25 Los intercambiadores de placas normalmente son más eficientes que los intercambiadores de calor del tipo de aletas y tubos o los de calandria. No es raro que los intercambiadores de calor de placas tengan coeficientes globales de transferencia de calor que sean de tres a cuatro veces los que se encuentran en intercambiadores de calor de calandria de tamaño similar. Por tanto, los intercambiadores de calor de placas normalmente pueden ser más pequeños, menos caros y pueden usar menos refrigerante, tal como el agua, que otros tipos de intercambiadores de calor.

30 Los intercambiadores de calor de placas consisten en placas o paneles ondulados paralelos o "apilados" que separan el fluido caliente y el fluido frío. Como se usan en el presente documento, los términos "placa" y "panel" significan estructuras de material metálico o polimérico conductoras de calor, rígidas, delgadas, tales como, por ejemplo, las que separan los fluidos caliente y frío en un intercambiador de calor de placas. Las placas se comprimen juntas en un marco rígido para crear una disposición de canales de flujo paralelos. Los fluidos caliente y frío fluyen alternativamente entre cada una de las placas, normalmente con un flujo en contracorriente. Cada canal de flujo de la placa se sella con una junta, una soldadura o una combinación alternada de las dos, dependiendo del líquido o el gas que pasa a través del mismo y de si se desea la separación posterior de las placas, por ejemplo, con fines de inspección o de limpieza. Las placas normalmente contienen ondulaciones o tabiques deflectores. Como se usan en el presente documento, las expresiones "ondulación" y "tabiques deflectores" significan los surcos, canales, ondas o escotaduras de la placa. Las ondulaciones o tabiques deflectores dirigen el flujo del fluido/gas entre las placas y pueden aumentar la turbulencia dentro del flujo. Los tabiques deflectores también sirven para aumentar el área de la superficie de la placa en contacto con el fluido/gas, proporcionando de este modo un aumento en el área de transferencia de calor y una optimización de la distribución del líquido/gas.

45 Los intercambiadores de calor de placas pueden ser de una sola fase, que contienen ya sea líquido caliente y frío o gas caliente y frío, o de dos fases, que contienen un gas y un líquido y que sirven, por tanto, como condensadores, evaporadores o cambiadores de calor.

50 Las placas o paneles de los intercambiadores de calor de placas se forman normalmente a partir de una tira de un material que se puede formar fácilmente y es resistente a la corrosión, tal como acero inoxidable o ciertas aleaciones de titanio. La formación de paneles para intercambiadores de calor de placas normalmente requiere un alto grado de deformabilidad, por ejemplo, para formar las ondulaciones o los tabiques deflectores en los paneles. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones, los paneles de los intercambiadores de calor de placas pueden comprender ondulaciones que consisten en escotaduras del panel en forma de V paralelas que tienen una profundidad de hasta aproximadamente 8 milímetros (mm) y un radio de curvatura en el pico de la ondulación que tiene un radio de 5 a 10 veces el espesor del material del panel. Las escotaduras del panel pueden estar formadas en tiras de un metal o una aleación adecuados mediante un proceso de formación convencional, tal como, por ejemplo, un proceso de estampado, un proceso de prensado o un proceso de formación hidrostática.

60 Las torres rellenas se utilizan en diversas industrias para diversos procesos industriales, tales como la separación de líquidos y gases y para la depuración de gases. Las torres rellenas están rellenas de diversos medios de relleno de torres. El relleno de torres proporciona una superficie para el contacto y la transferencia de masa entre las corrientes de líquido y las corrientes de vapor con fines de destilación, rectificación, fraccionamiento, extracción, separación, absorción, desorción, enfriamiento, calentamiento u operaciones unitarias similares.

65

El relleno de torres está diseñado para proporcionar una amplia oportunidad para que el líquido y el vapor entren en reacción/contacto íntimo y prolongado entre sí de modo que el intercambio de masa y energía entre el vapor y el líquido pueda ocurrir. Estos intercambios son fuertemente dependientes del área de contacto entre el vapor y el líquido. La estructura y la forma del componente del relleno de torres pueden tener un efecto significativo sobre estos intercambios. Por consiguiente, se ha desarrollado diversos componentes de relleno de torres que maximizan el contacto entre el vapor y el líquido. Los ejemplos no limitantes de componentes de relleno de torres incluyen componentes de relleno aleatorio, tales como anillos de montura, anillos de Rasching, anillos de tipo Pall; junto con componentes de relleno de torres estructurados, tales como rellenos de torre de placa ondulada de metal y relleno estructurado de tipo malla.

Los componentes de relleno de torres pueden estar hechos de cerámica, plástico o metal (es decir, una aleación metálica). Los componentes de relleno de torres metálicos pueden formarse a partir de un material de tira metálica. El material de tira metálica debe conformarse en las formas a veces complejas asociadas al componente de relleno particular. El metal en general es eficaz como material de relleno de torres debido a su capacidad de transferencia de calor normalmente alta. Ciertos metales, sin embargo, pueden ser ineficaces cuando el proceso industrial en particular implica un gas o un líquido corrosivo y/o condiciones que promueven la corrosión. En estas circunstancias es importante que el material del que se fabrican los componentes de relleno de torres tenga un alto grado de resistencia a la corrosión.

Se han usado aleaciones de circonio, tales como Zircaloy-2, Zircaloy-4, circonio-2,5 % de niobio y circonio-1 % de niobio en aplicaciones nucleares, por ejemplo, como rejillas espaciadoras para montajes de combustible nuclear. La producción de estas rejillas espaciadoras habitualmente implica estampar diversas "curvas en S" y elementos con hoyuelos en tiras de la aleación seleccionada. Debido a la formabilidad limitada de estas aleaciones de circonio, los radios de curvatura empleados en la fabricación de las rejillas separadoras de las tiras se han limitado a valores grandes, normalmente mayores de tres veces el espesor del material en el caso de las curvaturas en s, mientras que la formación de hoyuelos en las tiras ha requerido el uso tanto de radios grandes como de profundidades de formación poco profundas para evitar el agrietamiento de la tira. Por tanto, existe una ventaja al aumentar la formabilidad del circonio y las aleaciones de circonio. La mejora de la formabilidad de la tira de aleación de circonio puede conseguirse controlando de la composición de la aleación. También se sabe que la microestructura afecta a la formabilidad de las aleaciones de circonio y puede manipularse durante el procesamiento de la aleación en forma de tira.

Los parámetros de procesamiento que usan con las aleaciones de circonio generalmente se definen por lo que es práctico. Por ejemplo, las temperaturas de laminado en caliente utilizadas en el procesamiento convencional se basan principalmente en las limitaciones del equipo y el deseo de eficiencia del proceso. Para optimizar la eficiencia del laminado, normalmente se elige la temperatura práctica de laminado en caliente más alta coherente con la microestructura homogénea deseada. Análogamente, las temperaturas de recocido altas se eligen generalmente para optimizar el rendimiento del proceso mientras se mantiene la homogeneidad de la aleación. Por ejemplo, en ciertos procesos, puede preferirse el recocido al vacío a una temperatura más alta, tal como 780 °C (1436 °F) sobre el recocido a una temperatura relativamente baja, tal como menos de 600 °C (1112 °F), porque el tiempo necesario para ablandar la aleación se reduce si se usan temperaturas más altas y de este modo da como resultado un mayor rendimiento.

La textura y la anisotropía pueden tener un efecto significativo en la formabilidad de las aleaciones de circonio. Véase, por ejemplo, M. L. Picklesimer, "A Preliminary Examination of the Formation and Utilisation of Texture and Anisotropy in Zircaloy-2", en Actas del Simposio USAEC sobre Desarrollo de Aleaciones de Circonio, Pleasanton, California, 12-14 de Noviembre, (1962), págs. 13-0 a 13-35, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia. Se analizan las aplicaciones de control de la textura en las operaciones de formación de aleaciones de circonio. Picklesimer señala que en las operaciones de curvado de ciertas aleaciones de circonio, si los polos basales de los cristales empaquetados hexagonales compactos (EHC) están orientados en paralelo al eje de curvado, toda la tensión asociada al curvado puede conseguirse en su totalidad por deslizamiento y las fuerzas de curvado serán bajas y la ductilidad disponible será alta.

Más específicamente, cuando se curva la materia prima en láminas, tal como tiras de aleación de circonio, para formar esquinas agudas, a medida que se curva la materia prima la superficie exterior se pone en tensión y la superficie interior en compresión. La ductilidad del material limita la cantidad de curvado que puede tener cabida. Si la ductilidad es pequeña, el radio de curvatura debe ser grande o el material se agrietará durante el curvado. Si los polos basales están orientados en la dirección del radio de curvatura (véase Fig. 3), toda la tensión de tracción debe producirse por acoplamiento. La tensión de tracción en la superficie debe ser alta si ha de producirse la tensión plástica necesaria. A temperatura ambiente, la ductilidad en estas condiciones es limitada. Por tanto, el material se agrietará durante el curvado si el radio de curvatura es pequeño.

El documento US5223055 desvela un método de fabricación de una tira de Zircaloy con buena formabilidad. El proceso de fabricación de una lámina o tira de **zicaloy-2** o **-4** altamente formable consiste en el desbaste en caliente de un lingote, el temple general instantáneo a partir de la región de fase beta, el laminado en caliente, el recocido y el laminado en frío a un espesor de **0,3 a 3 mm**. El lingote tiene un contenido de oxígeno (O, en ppm) de menos de

1200-0,75 C (C = contenido de carbono en ppm), preferentemente de menos de 1150-0,75 C, siendo el contenido de O preferentemente de al menos 600 ppm y siendo el contenido de C preferentemente de un máximo de 180 ppm. También se reivindican (a) una tira de **zircaloy-2** o **-4** recocida de **0,3-0,9** mm de espesor que tienen unos valores de propiedades mínimos (a 288 C) de esfuerzo de rotura de 186 MPa (longitudinal), un esfuerzo de rotura de 179 MPa (transversal), un límite elástico del 0,2 % de 103 MPa (longitudinal) y un límite elástico del 0,2 % de 120 MPa (transversal), teniendo la tira una textura transversal (T) y un contenido de O de al menos 700 ppm que es de menos de **1150-0,75C** (ppm); y (b) una tira de **zircaloy-2** o **-4** parcialmente recocida (**0,5-40** % en vol. de recristalización) de **0,3-0,9** mm de espesor que tiene unos valores de propiedades mínimos de límite elástico del 0,2 % de 250 MPa y un esfuerzo de rotura de 310 MPa, tendiendo la tira una textura transversal (T) textura y un contenido de O de al menos 700 ppm que es de menos de **1150-0,75C** (ppm). La textura T de orientación cristalina es similar a la del circonio puro; en él los polos basales (0002) están normalmente desorientados por 20 DEG a 40 DEG hacia la dirección transversal, mientras que el [1120] es paralelo a la dirección de laminado. La textura T tiene una carga de rotura, una resistencia a la deformación permanente por fatiga y una deformabilidad (formación por curvado o estirado) mejores que las denominadas texturas C (isótropo centrado) o texturas L (los polos basales se desvían hacia la dirección de laminado).

Durante mucho tiempo se ha reconocido la resistencia a la corrosión del circonio en diversos medios corrosivos. El circonio es altamente resistente al ataque corrosivo en la mayoría de los ácidos minerales y orgánicos, álcalis fuertes, soluciones salinas y ciertas sales fundidas. La resistencia a la corrosión del circonio es el resultado de su alta afinidad por el oxígeno. Cuando el circonio se expone a un ambiente que contiene oxígeno, se forma una película de óxido protectora adherente sobre su superficie. La película se forma espontáneamente en el aire o el agua a temperatura ambiente y se auto-cura. La película protege el metal base del ataque químico a temperaturas de hasta aproximadamente 300 °C (572 °F).

El circonio se fabrica en forma de diversos artículos, tales como, por ejemplo, tuberías, vasos e intercambiadores de calor de calandria en el procesamiento químico. El uso de circonio en intercambiadores de calor de placas más eficientes no se ha conseguido debido, por ejemplo, a la ductilidad o la formabilidad limitadas de la tira de circonio en comparación con los materiales convencionales tales como el acero inoxidable, las aleaciones de cobre y las aleaciones a base de níquel. La tira de circonio disponible en el mercado puede procesarse para incluir escotaduras con forma de "bañera" que tienen una profundidad de aproximadamente 1 a 1,5 mm. Sin embargo, los intentos de formar escotaduras más profundas en una tira de circonio o de aleación de circonio disponible en el mercado, tales como las escotaduras paralelas en forma de V formadas en paneles para intercambiadores de calor de placas, dan como resultado el agrietamiento del material. Además, la tira de circonio normalmente no se ha usado en la fabricación de componentes de relleno de torres debido al alto grado de deformación necesario para conformar los componentes. Dichas grandes deformaciones también darían como resultado el agrietamiento de la tira de metal durante el proceso de conformación.

El circonio comercialmente puro ("CP"), indicado como grado 702, normalmente incluye impurezas dentro del intervalo de 130 ppm a 170 ppm de carbono, de 20 ppm a 65 ppm de nitrógeno, menos de 50 ppm de hidrógeno, de 1300 ppm a 1500 ppm de oxígeno, de 500 ppm a 1000 ppm de hierro, de 70 ppm a 150 ppm de cromo y aproximadamente del 0,5 % al 1,5 % de hafnio. El circonio CP puede usarse en aplicaciones en las que se conforma en grandes vasos o tuberías de diferentes tamaños. Las tuberías pueden curvarse en curvas en U para su uso en intercambiadores de calor de calandria. Sin embargo, la gravedad de las curvas en U está limitada por la falta de ductilidad inherente del circonio y las aleaciones de circonio, como se ha mencionado anteriormente.

Se cree que la formabilidad limitada del circonio está relacionada con la estructura cristalina del material, una red empaquetada hexagonal compacta, que tiene sistemas de deformación de funcionamiento limitado, en particular a temperatura ambiente. Estas limitaciones hacen que sea difícil conformar el circonio en el mismo grado que las aleaciones convencionales por medios que implican la embutición profunda, el estiramiento y/o la deformación por prensado.

Por tanto, sería deseable desarrollar un método de producción de un material de tira de circonio que tenga una alta resistencia a la corrosión y un alto grado de ductilidad. La alta ductilidad permitiría que la tira se conforme en diversos artículos de fabricación que tienen ondulaciones, hoyuelos y curvas con radios pequeños, artículos formados que no pueden formarse a partir de circonio y aleaciones de circonio convencionales usando métodos convencionales.

La invención proporciona un método de producción de una tira de circonio deformable de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas. La invención proporciona adicionalmente una tira de circonio deformable de acuerdo con la reivindicación 13. La invención proporciona adicionalmente un método de producción de un artículo de fabricación de acuerdo con la reivindicación 19 y un artículo de fabricación de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 26.

Las diversas realizaciones de la presente divulgación se refieren a un material de tira de circonio sustancialmente pura fácilmente formable y métodos para formar el mismo. El material de tira de circonio sustancialmente puro puede usarse para formar artículos de fabricación, tales como, por ejemplo, paneles resistentes a la corrosión para

intercambiadores de calor de placas y componentes de relleno de torres.

De acuerdo con una realización no limitante, la presente divulgación proporciona un método de producción de una tira de circonio deformable. El método comprende: calentar un artículo de circonio sustancialmente puro dentro de una región de temperatura de fase beta; someter a temple general instantáneo beta el artículo de circonio; formar una tira a partir del artículo de circonio mediante un proceso que comprende elaborar en caliente el artículo de circonio a una temperatura de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F); reducir el espesor de la banda mediante un proceso que comprende una pluralidad de pases de laminado en frío con recocidos intermedios entre sucesivos pases de laminado en frío, en el que el cada recocido intermedio incluye calentar la tira a menos de aproximadamente 490 °C (914 °F) durante menos de 10 minutos; y el recocido final de la tira después de un pase de laminado en frío final, en el que la tira se calienta a menos de 550 °C (1022 °F) durante menos de 20 minutos.

Otra realización no limitante proporciona un método para producir un artículo de fabricación. El método comprende: calentar un artículo de circonio sustancialmente puro que comprende menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 100 ppm de estaño dentro de una región de temperatura de fase beta; someter a temple general instantáneo beta el artículo de circonio mediante un proceso que comprende la inmersión del artículo en un líquido, por ejemplo, uno de aceite y agua; formar una tira a partir del artículo de circonio mediante un proceso que comprende elaborar en caliente el artículo de circonio a una temperatura de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F); reducir el espesor de la tira, por ejemplo, a aproximadamente 0,5 milímetros a aproximadamente 0,8 milímetros, mediante un proceso que comprende una pluralidad de pases de laminado en frío con recocidos intermedios entre sucesivos pases de laminado en frío, en el que cada recocido intermedio incluye calentar la tira a menos de aproximadamente 490 °C (914 °F) durante menos de 10 minutos; el recocido final de la tira después de un pase de laminado en frío final, en el que la tira se calienta a menos de 550 °C (1022 °F) durante menos de 20 minutos; y la conformación de la tira en el artículo de fabricación mediante un proceso que comprende la conformación de la tira en una prensa hidráulica, por ejemplo, a una velocidad de pistón de menos de aproximadamente 0,4 mm/s.

Una realización no limitante adicional proporciona un artículo de fabricación que comprende: una tira formada de un circonio sustancialmente puro incluyendo menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 100 ppm de estaño. El artículo de fabricación puede ser, por ejemplo, un panel para un intercambiador de calor, tal como un intercambiador de calor de placas o un componente de relleno de columnas.

Otra realización no limitante más proporciona una tira de circonio sustancialmente puro que incluye: menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 100 ppm de estaño.

40 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra los sistemas de deformación y los planos cristalográficos y las direcciones en cristales de circonio empaquetados hexagonales compactos.

La Figura 2a ilustra la textura y la orientación de los polos basales del cristal de circonio en un material de tira de circonio.

La Figura 2B ilustra la región del espacio que define la dirección del polo basal cuando se orienta en la dirección transversal.

La Figura 3 ilustra el estado de tensión durante el curvado de un material de tira de circonio.

Las Figuras 4a, 4b y 4c ilustran un panel típico para un intercambiador de calor de placas que tiene ondulaciones en forma de V formadas en el mismo.

Descripción detallada

Ciertas realizaciones no limitantes de la presente divulgación se refieren a métodos para producir una tira de circonio sustancialmente puro que puede conformarse en un artículo de fabricación tal como, sin limitación, un panel para un intercambiador de calor de tipo de placas y componentes de relleno de torres de alto rendimiento. Como se usa en el presente documento, el término "tira" se refiere a un producto de metal laminado plano de algún espesor máximo, que depende del tipo de metal y que para el circonio y sus aleaciones puede variar de 0,25 mm a 3 mm, en el que el producto de metal es más estrecho en ancho que una lámina chapa. Se entiende que el término tira también incluye porciones de una tira. Otras realizaciones no limitantes se refieren a un método novedoso de producción de un artículo de fabricación que comprende una tira de circonio sustancialmente puro. Otras realizaciones no limitantes más se refieren a una tira de circonio sustancialmente puro y a artículos de fabricación hechos a partir de ella. El circonio sustancialmente puro consiste esencialmente en metal circonio que tiene niveles más bajos de impurezas que el circonio CP. Como se usa en el presente documento, los términos "impureza" o "impurezas" se definen como cualquier elemento distinto del circonio. Como se usa en el presente documento, la expresión "circonio sustancialmente puro" se define como circonio que comprende más del 99,35 % de circonio y que incluye menos de

200 ppm de hierro y menos de 600 ppm de oxígeno. Mientras que el circonio procesado normalmente incluye hafnio, el circonio sustancialmente puro de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes del presente documento incluyen normalmente los niveles de hafnio inferiores a 500 ppm.

5 Aparte de los ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, ha de entenderse que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de procesamiento y similares utilizados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades
10 deseadas que se busca obtener. Por lo menos y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos presentado y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

15 A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la divulgación son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se presentan tan precisamente como sea posible. Cualesquier valores numéricos, sin embargo, contienen inherentemente ciertos errores, tales como, por ejemplo, los errores de equipo y/o de operador, que son resultado necesariamente de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

20 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo de menos de o igual a 10.

25 Cualquier patente, publicación u otro material de divulgación, en todo o en parte, que se dice que se incorpora por referencia en el presente documento, se incorpora en el presente documento solo en la medida en que el material incorporado no entre en conflicto con las definiciones, declaraciones u otro material de divulgación existentes establecidos en la presente divulgación. Como tal y en la medida necesaria, la divulgación como se expone en el presente documento sustituye cualquier material conflictivo incorporado en el presente documento por referencia.

30 Cualquier material o parte del mismo, que se dice que se incorpora por referencia en el presente documento, pero que entra en conflicto con las definiciones, declaraciones u otro material de divulgación existentes establecidos en el presente documento solo se incorporará en la medida en que no surja ningún conflicto entre ese material incorporado y el material de divulgación existente.

35 Ciertas realizaciones no limitantes de los métodos y composiciones de la presente divulgación se refieren a un proceso que parece ser dependiente del efecto combinado de cada una de las partes individuales para lograr el éxito en la formación de una tira de circonio que puede conformarse en artículos de fabricación, tales como por ejemplo, paneles para intercambiadores de calor de placas y componentes de relleno de torres. El proceso se basa, en parte, en la ductilidad de un circonio sustancialmente puro y, en parte, en el procesamiento de acuerdo con las diversas
40 realizaciones de los métodos del presente documento. Cuando se procesa el material de circonio, la ductilidad de la tira puede depender de la pureza del material de la tira, la textura cristalográfica del material de tira, el tamaño de grano del material metálico y cualquier combinación de estos factores. Las impurezas, tales como el oxígeno, el hierro, el estaño, el silicio y el carbono, pueden tener efectos negativos sobre la ductilidad del material de la tira de circonio. Además, la textura cristalográfica de un material de tira puede tener una influencia significativa en la formabilidad de la tira en las operaciones que implican la embutición y el estiramiento. Además, la ductilidad generalmente aumentará a medida que el tamaño del grano se hace más pequeño. Por tanto, es un objetivo de la presente divulgación desarrollar composiciones y métodos de producción de una tira de circonio sustancialmente puro con textura cristalográfica controlada y tamaño de grano pequeño, de manera que la tira de circonio hecha del mismo tendrá ductilidad y formabilidad aumentadas en comparación con las tiras de circonio o de aleación de
45 circonio hechas usando métodos industriales convencionales. Como se usa en el presente documento, el término "ductilidad" significa la propiedad de un metal que permite que se conforme, se forme o se reduzca en el área de sección transversal sin fractura o agrietamiento. Como se usa en el presente documento, el término "formabilidad" significa la propiedad de un metal que permite que se forme en formas específicas mediante la aplicación de la tensión aplicada, por ejemplo, durante un proceso industrial, tal como la elaboración, el prensado y el martillado, sin
50 fractura o agrietamiento.

Una realización no limitante de la presente divulgación se refiere a un método para producir una tira de circonio sustancialmente puro deformable. Como se usa en el presente documento, el término "deformable" significa ser capaz de experimentar deformación plástica y distorsión no reversible en respuesta a las tensiones aplicadas. En
60 ciertas realizaciones no limitantes, el circonio sustancialmente puro consiste esencialmente en circonio. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el circonio sustancialmente puro comprende circonio e impurezas que comprenden menos de 600 partes por millón ("ppm") de oxígeno y menos de 200 ppm de hierro. En otras realizaciones no limitantes, el circonio sustancialmente puro comprende circonio e impurezas que comprenden menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 100 ppm de estaño. La formabilidad potenciada del circonio sustancialmente puro de la presente divulgación parece deberse, al menos en parte, a los bajos niveles de
65

impurezas que se encuentran en la tira. Por ejemplo, la formabilidad del circonio disminuye cuando aumentan los niveles de oxígeno y de hierro por encima de 600 ppm y 200 ppm, respectivamente. Sin embargo, ciertas realizaciones no limitantes pueden tener una formabilidad deseada a pesar de que el circonio sustancialmente puro comprenda uno o más de carbono, silicio, niobio y estaño en cantidades superiores a los valores enumerados anteriormente, a condición de que los niveles de oxígeno y hierro sean de menos de 600 ppm y 200 ppm, respectivamente.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes dentro de la presente divulgación, un método para producir una tira de circonio sustancialmente puro altamente deformable comprende calentar un artículo de circonio sustancialmente puro, tal como, por ejemplo, un tocho, un lingote, una plancha, una barra o una placa, dentro de la región de temperatura de fase beta; someter a temple general instantáneo beta el artículo de circonio sustancialmente puro; formar una tira del artículo de circonio sustancialmente puro mediante un proceso que comprende elaborar en caliente el artículo de circonio sustancialmente puro a una temperatura de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F); reducir el espesor de la tira mediante un proceso que comprende una pluralidad de pases de laminado en frío con recocidos intermedios entre sucesivos pases de laminado en frío, en el que cada recocido intermedio incluye calentar la tira a menos de aproximadamente 490 °C (914 °F) durante menos de 10 minutos; y el recocido final de la tira después de un pase de laminado en frío final, en el que la tira se calienta a menos de 550 °C (1022 °F) durante menos de 20 minutos.

La etapa de calentar el artículo de circonio sustancialmente puro dentro de una región de temperatura de fase beta se analizará ahora con cierto detalle. El circonio tiene una estructura cristalina empaquetada hexagonal compacta ("ehc") a temperaturas relativamente bajas, es decir, menos de aproximadamente 862 °C (1584 °F). La estructura cristalina ehc de "baja temperatura" se conoce como la fase α (fase alfa). La estructura cristalina ehc de circonio se somete a transformación alotrópica en una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo ("ccc") a temperaturas por encima de aproximadamente 862 °C (1584 °F). Esta estructura cristalina ccc "de alta temperatura" se conoce como la fase β (fase beta). Como se usa en el presente documento, la expresión "dentro de una región de temperatura de fase beta" se define como el calentamiento del artículo en la región de temperatura en la que el artículo de circonio se somete a la transformación de la fase α (fase alfa) en la fase β (fase beta). Para el circonio sustancialmente puro de la presente divulgación, la región de temperatura de fase beta comienza a aproximadamente 862 °C (1584 °F). Por tanto, calentar el circonio sustancialmente puro dentro de una región de temperatura de fase beta implica calentar el circonio sustancialmente puro a una temperatura mayor o igual a aproximadamente 862 °C (1584 °F). Calentar el artículo de circonio sustancialmente puro dentro de la región de temperatura de fase beta transforma la estructura cristalina del artículo de ehc (fase alfa) en ccc (fase beta). Para asegurar la transformación completa en la fase beta durante el calentamiento dentro de la región de temperatura de fase beta, el artículo debe calentarse a temperaturas dentro de la región de temperatura de fase beta durante un tiempo suficiente para asegurar la transformación completa de la fase alfa en la fase beta por todo el artículo, que en ciertas realizaciones no limitantes puede ser un tiempo superior a 30 segundos.

Después de que el artículo de circonio sustancialmente puro se ha calentado dentro de la región de temperatura de fase beta, el artículo se somete a temple general instantáneo beta. Como se sabe en la técnica, el temple general instantáneo beta implica un enfriamiento rápido de un artículo desde la región de temperatura de fase beta hasta una temperatura por debajo de la región de temperatura de fase beta. Un ejemplo de temple general instantáneo beta del artículo de circonio sustancialmente puro incluido en el método de la presente divulgación enfría rápidamente el artículo desde una temperatura dentro de la región de fase beta hasta una temperatura de menos de 860 °C (1580 °F), que está por debajo de la región de temperatura de fase beta, a una velocidad de enfriamiento de al menos 1 °C/s (1,8 °F/s). En ciertas realizaciones, el artículo de circonio sustancialmente puro se somete a temple general instantáneo beta a una velocidad de enfriamiento de 3 °C/s (5,4 °F/s) a 1000 °C/s (1800 °F/s). El enfriamiento rápido del temple general instantáneo beta puede conseguirse, por ejemplo, sumergiendo el artículo de circonio sustancialmente puro en un líquido de temperatura más baja, tal como, por ejemplo, agua o aceite. El enfriamiento del circonio de la región de temperatura de fase β (fase beta) a la región de temperatura de fase α (fase alfa) generalmente da como resultado una estructura de Widmanstätten en el circonio de fase α (fase alfa). Como se usa en el presente documento, la expresión "estructura de Widmanstätten" se define como una estructura que se caracteriza por un patrón geométrico resultado de la formación de una nueva fase (es decir, la fase alfa) a lo largo de ciertos planos cristalográficos de la fase parental (es decir, la fase beta), en la que la orientación de la red en la fase α (fase alfa) está relacionada cristalográficamente con la orientación de la red en la fase β (fase beta). La estructura cristalina de fase β (fase beta) del artículo de circonio no puede ser retenida ni siquiera mediante temple general instantáneo. Sin embargo, cuanto más rápida sea la velocidad de enfriamiento, por ejemplo mediante temple general instantáneo beta, más finas serán las plaquetas de la estructura de Widmanstätten. Por tanto, el enfriamiento general instantáneo beta del artículo de circonio generalmente da como resultado una estructura cristalina ehc de fase α (fase alfa) fina que tiene la orientación aleatoria de los granos de cristal asociados a la estructura cristalina ccc de fase β (fase beta).

La orientación de los granos de cristal ehc del artículo de circonio sustancialmente puro después del temple general instantáneo beta puede representarse por la dirección del polo basal ($\langle 0001 \rangle$) del cristal ehc (véase la Fig. 1). Como se ha analizado anteriormente, el artículo de circonio sustancialmente puro sometido a temple general instantáneo beta tiene una distribución esencialmente aleatoria de orientaciones de polos basales de los muchos cristales ehc.

La textura del circonio, como se define por la orientación general de los polos basales de los cristales ehc del artículo, puede afectar a la ductilidad/formabilidad del artículo. La orientación de los polos basales de los cristales de circonio ehc longitudinalmente, y más preferentemente transversal, al plano de la tira da como resultado un mayor grado de ductilidad/formabilidad que cuando los polos basales del cristal ehc se orientan normal al plano de la tira.

5 Los ejes de orientación de la dirección de los polos basales se presentan en la Fig. 2a. El temple general instantáneo beta del artículo de circonio sustancialmente puro redistribuye la orientación de los granos de manera que la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es mayor que en un artículo de circonio que no se ha sometido a temple general instantáneo beta.

10 Más específicamente, con referencia ahora a la Fig. 3, que ilustra el curvado o la formación de un material de tira, si la textura del material orienta los polos basales paralelos a la dirección de curvatura, la ductilidad aumenta en cierta medida y el radio de curvatura puede reducirse sin agrietamiento. La tensión de tracción inicial a lo largo de los polos basales es por acoplamiento {1012} con una disminución en el espesor. El material acoplado se orienta para permitir además que se produzca adelgazamiento por acoplamiento compresivo {1122} (con el polo basal en la dirección radial en lugar de la dirección transversal, porque no se permite que se produzca ninguna tensión en la dirección transversal). El material acoplado tiene la misma orientación que la textura anterior y tendrá el mismo estado de tensión, pero ya se ha producido una tensión apreciable por el acoplamiento {1012}. Por tanto, la ductilidad disponible de la textura de partida se incrementa por la cantidad de tensión producida por el acoplamiento.

15 Si los polos basales están orientados en paralelo al eje de curvatura, es decir, están orientados transversalmente a la dirección de laminado de la tira, toda la tensión, de tracción en la dirección de curvatura y de compresión en la dirección radial, puede conseguirse por deslizamiento. Las fuerzas de curvado serán bajas y la ductilidad disponible será alta. Por tanto, orientar el polo basal transversalmente parece dar como resultado la mayor ductilidad.

20 Durante la compresión de espesor convencional del artículo de circonio sustancialmente puro, tal como mediante la elaboración en caliente o la elaboración en frío con recocidos intermedios, los granos de cristal del circonio crecen y el polo basal eje de muchos de los cristales ehc se reorientan para apuntar en la dirección normal. Esto da como resultado una reducción de la ductilidad del circonio. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, los inventores han descubierto que mediante la elaboración del circonio sustancialmente puro, en determinadas condiciones, puede inhibirse el crecimiento de los granos de cristal y la reorientación de los ejes de polos basales de los cristales de circonio ehc puede reducirse de manera que la fracción de los polos basales orientada en la dirección normal se reduzca y la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal se incremente. Esto da como resultado una tira de circonio sustancialmente pura con granos más pequeños y en la que la fracción de granos de cristal que tiene polos basales orientados en la dirección transversal es mayor en comparación con una tira de circonio procesada usando técnicas de compresión de espesor convencionales.

25 De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, la método comprende a continuación formar una tira a partir del artículo de circonio sustancialmente puro mediante un proceso que comprende elaborar en caliente el artículo de circonio sustancialmente puro a una temperatura de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F). Como se usa en el presente documento, las expresiones "elaboración en caliente" o "laminado en caliente" significan elaborar o laminar el artículo de circonio a una temperatura suficientemente alta para que no dé como resultado un endurecimiento de la tensión significativo. Las condiciones de procesamiento normales utilizadas normalmente para producir material de tira de circonio implican el laminado en caliente a temperaturas superiores a aproximadamente 780 °C (1436 °F). Sin embargo, el laminado en caliente a estas temperaturas puede dar como resultado un crecimiento de granos y la reorientación de polos basales cristalinos. Por tanto, de acuerdo con las diversas realizaciones desveladas en el presente documento, el artículo de circonio sustancialmente puro se lamina en caliente a o cerca de la temperatura práctica más baja. En ciertas realizaciones, las temperaturas de laminado en caliente se mantienen a menos de aproximadamente 700 °C (1292 °F) y tan bajas como aproximadamente 450 °C (842 °C). De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, la temperatura de laminado en caliente está en el intervalo de 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F). En otras realizaciones no limitantes, el artículo de circonio se lamina en caliente a temperaturas de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F) después de precalentar el artículo a 700 °C (1292 °F). Sin pretender estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que el laminado en caliente a temperaturas de aproximadamente 450 °C (842 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F) da como resultado el tamaño de grano de cristal ehc más pequeño mientras que inhibe la reorientación de los ejes de polos basales de los granos de cristal ehc separada de la dirección transversal y hacia la dirección normal.

30 De acuerdo con las diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, el método comprende a continuación la etapa de reducir el espesor de la tira mediante un proceso que comprende una pluralidad de pases de laminado en frío con recocidos intermedios entre sucesivos pases de laminado en frío, en el que cada recocido intermedio incluye calentar la tira a una temperatura de menos de aproximadamente 490 °C (914 °F) durante un período de tiempo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 10 minutos. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, cada recocido intermedio incluye calentar la tira a una temperatura de aproximadamente 420 °C (788 °F) a aproximadamente 490 °C (914 °F) durante un período de tiempo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 10 minutos. En otras realizaciones no limitantes, cada recocido intermedio incluye calentar la tira a una temperatura de aproximadamente 450 °C (842 °F) a aproximadamente 490 °C (914 °F) durante un período de

tiempo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 10 minutos. De acuerdo con las diversas realizaciones no limitantes de los recocidos intermedios y final, la tira se calienta "a temperatura" durante la longitud de tiempo establecida usando un proceso de recocido continuo. Como se usa en el presente documento, "a temperatura" significa que la porción de tira de metal que se calienta tiene una temperatura en todo el espesor de la tira dentro del intervalo citado durante la duración de la longitud de tiempo citada. Las condiciones de procesamiento convencionales habitualmente utilizadas para producir material de tira de circonio normalmente implican la elaboración en frío con recocidos intermedios a temperaturas superiores a 780 °C (1438 °F). El proceso de recocido convencional implica recocidos por lotes, en los que la tira se enrolla o se lamina y los rodillos se calientan en un horno discontinuo. La duración de estos recocidos intermedios convencionales es normalmente larga, variando de 3 horas a 10 horas o más. Las condiciones convencionales de recocido intermedio, solo o combinado con la elaboración en caliente por encima de 780 °C (1436 °F), como se ha analizado anteriormente, normalmente da como resultado una tira de circonio que tiene un tamaño de grano más pequeño que el n.º 6 de la Sociedad Estadounidense para Ensayos y Materiales (American Society for Testing and Materials, "ASTM") pero más grande que el ASTM n.º 11 (es decir, un número de tamaño de grano de más de 6 pero de menos de 11).

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes del método, el espesor de la tira de circonio sustancialmente puro se reduce con una pluralidad de pases de laminado en frío. Como se usa en el presente documento, la expresión "laminado en frío" significa reducir el espesor del material mediante el laminado del material a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento del material para crear endurecimiento por deformación (endurecimiento durante la elaboración). De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, la tira se somete a un número de pases de laminado en frío suficiente para reducir la tira a un espesor de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 0,8 mm. Cada pase de laminado en frío sucesivo es seguido de un recocido intermedio, como se ha descrito anteriormente, antes del siguiente pase de laminado en frío. Cada recocido intermedio incluye calentar la tira a una temperatura de menos de aproximadamente 490 °C (914 °F), dentro de los intervalos establecidos anteriormente, durante un período de tiempo, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 10 minutos. El uso de recocidos a temperatura relativamente baja durante cortos períodos de tiempo da como resultado una estructura de grano de cristal relativamente pequeño e inhibe la reorientación de los ejes de polos basales de la dirección transversal a la dirección normal, en comparación con procesos que implican recocidos intermedios a temperaturas más altas y/o tiempos de recocido intermedio más largos.

Los métodos de la presente divulgación comprenden a continuación un recocido final de la tira después de un pase de laminado en frío final. Durante el recocido final, la tira se calienta a menos de 550 °C (1022 °F) y se mantiene a esa temperatura durante menos de 20 minutos. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, la tira se calienta "a temperatura" durante el recocido final durante menos de 20 minutos. El recocido final puede realizarse en un horno de recocido de banda (continuo) para limitar el tiempo a temperatura experimentado por la tira. Al minimizar el tiempo a temperatura en el horno de recocido de banda, el tiempo disponible para el crecimiento del grano es limitado y la estructura de cristal de micrograno de circonio permanece pequeña. Además, al minimizar el tiempo de recocido final, la reorientación de los ejes del polo basal de la dirección transversal a la dirección normal se inhibe.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de los métodos de producción de una tira de circonio sustancialmente puro descritos en el presente documento, después del recocido final la tira tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que el ASTM n.º 11 (es decir, un número de tamaño de grano de 11 o superior). De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, después del recocido final la tira tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que el ASTM n.º 13 (es decir, un número de tamaño de grano de 13 o superior). El número de tamaño de grano ASTM se relaciona directamente con el número de granos por unidad de área. Por tanto, un número de tamaño de grano ASTM superior corresponde a un mayor número de granos por unidad de área y por tanto un tamaño de grano más pequeño o más fino.

Los diversos métodos de producción de una tira de circonio sustancialmente puro descritos en el presente documento están diseñados para producir una tira de circonio sustancialmente puro que tiene una estructura cristalina con una fracción mayor que lo normal de ejes de polos basales de la red cristalina ehc orientados en una dirección transversal a la tira (véase la Fig. 2a). Como se usa en el presente documento, la frase "polo basal orientado en la dirección transversal" significa que el polo basal está orientado generalmente perpendicular a la dirección de laminado (longitudinal) y a la dirección normal de la tira, es decir, el polo basal está orientado dentro de un cono definido como dentro de un espacio angular de 45° desde el eje transversal como se muestra en la Figura 2b. Como se ha descrito anteriormente, la ductilidad y la formabilidad del circonio y sus aleaciones pueden depender, al menos en parte, de la microestructura cristalina.

La medición de la orientación de los ejes de polos basales de la red cristalina ehc de la tira de circonio sustancialmente puro puede hacerse mediante difracción de rayos X, difracción de neutrones o medición ultrasónica. La orientación de los ejes de polos basales de los cristales normalmente se describe mediante los factores de Kearns que representan la fracción resuelta de polos basales alineados con las tres direcciones macroscópicas, es decir, en las direcciones normal, longitudinal (dirección de laminado) y transversal; f_N , f_L y f_T , respectivamente. (Véase, Kearns, et al, "Effect of Texture, Grain Size, and Cold Work on the Precipitation of Oriented Hydrides in Zircaloy Tubing and Plate", *Journal of Nuclear Materials*, (1966), 20, 241-261; Anderson, et al., "Ultrasonic

Measurement of the Kearns Texture Factors in Zircaloy, Zirconium, and Titanium", Metallurgical and Materials Trans. A, (1999), 30A, 1981-1988). De acuerdo con una realización no limitante, la tira preparada mediante los diversos métodos desvelados en el presente documento tiene una fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal mayor que 0,2 ($f_T > 0,2$). De acuerdo con otra realización no limitante, la tira preparada mediante los diversos métodos desvelados en el presente documento tiene una fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal mayor que 0,2 hasta 0,4 ($0,2 < f_T < 0,4$). De acuerdo con otra realización no limitante, la tira preparada mediante los diversos métodos desvelados en el presente documento tiene una fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal desde 0,23 hasta 0,3 ($0,23 < f_T < 0,3$). De acuerdo con una realización no limitante adicional, la tira preparada mediante los diversos métodos desvelados en el presente documento tiene una fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal desde 0,24 hasta 0,3 ($0,24 < f_T < 0,3$).

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de los métodos de producción de una tira deformable de circonio sustancialmente puro desvelada en el presente documento, el método comprende adicionalmente, después del recocido final de la tira: la conformación de la tira mediante uno de entre la estampación y la formación hidrostática. La estampación de la tira puede realizarse, por ejemplo, usando una prensa hidráulica.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes en las que el método de la presente divulgación comprende la conformación de la tira mediante estampación, la tira puede conformarse mediante la estampación de la tira en una prensa hidráulica con una velocidad de pistón controlada para inhibir el agrietamiento de la tira. Controlar adecuadamente la velocidad del pistón proporciona al material el tiempo suficiente para fluir en respuesta a la fuerza aplicada, tal como la fuerza aplicada de la prensa hidráulica, inhibiendo de ese modo el agrietamiento del material de la tira. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, la velocidad de pistón puede ser de menos de aproximadamente 0,4 mm/segundo.

En ciertas realizaciones no limitantes, la conformación de la tira comprende adicionalmente la lubricación de la tira, tal como, por ejemplo, con al menos uno de entre una grasa de alta presión y una película plástica. De acuerdo con estas realizaciones, la tira se lubrica antes de la conformación mediante estampación o formación hidrostática. De acuerdo con las diversas realizaciones en las que la tira se lubrica con una grasa de alta presión antes de la estampación, la grasa de alta presión puede comprender una grasa de teflón tal como, pero no limitada a, grasa Magnalube® (Saunders Enterprises, Inc., Long Island City, Nueva York). De acuerdo con realizaciones en las que la conformación de la tira comprende la lubricación de la tira con una película plástica, la película puede ser, por ejemplo, una película plástica que comprende uno entre cloruro de polivinilo y polietileno. La película plástica puede adherirse a una superficie de la tira de circonio sustancialmente puro que ha de sellarse mediante la prensa. La película plástica puede tener cualquier espesor adecuado para proporcionar una lubricación suficiente durante el proceso de estampación. En ciertas realizaciones no limitantes, la película plástica puede tener un espesor de aproximadamente 0,08 mm a aproximadamente 0,1 mm.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, la conformación de la tira de circonio sustancialmente puro en un artículo de fabricación comprende la formación de una pluralidad de ondulaciones en la tira. Como se usa en el presente documento, el término "ondulación" significa una serie de crestas y/o depresiones en la tira de circonio. Las ondulaciones de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes pueden tener una profundidad de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 8 mm con un radio de curvatura en el pico de la ondulación de 5 a 10 veces el espesor del material de tira (es decir, un radio de 2,5 mm a 8,0 mm para una tira que tiene un espesor de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 0,8 mm). La Figura 4C ilustra una realización de una ondulación que tiene un radio de curvatura "r" estampado en el material de la tira de circonio sustancialmente puro que tiene un espesor "e". Por tanto, de acuerdo con ciertas realizaciones desveladas en el presente documento, el radio r sería igual a de 5e a 10e. En otras realizaciones no limitantes, las ondulaciones tienen una profundidad de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 8 mm con un radio de curvatura en el pico de la ondulación de 5 a 10 veces el espesor del material de la tira. En ciertas realizaciones, las ondulaciones en las tiras son ondulaciones en forma de V, aunque la presente divulgación también incluye ondulaciones que tienen otras formas. Las figuras 4a y 4b muestran un ejemplo de un panel **400** para un intercambiador de calor de placas, con una pluralidad de ondulaciones en forma de V **410** impresas en el mismo, producido a partir de una tira de circonio sustancialmente puro de acuerdo con ciertas realizaciones de los métodos de la presente divulgación. Las ondulaciones de la tira de circonio, por ejemplo, la pluralidad de ondulaciones en forma de V **410**, se estampan o se prensan en la tira para formar el panel a partir de la tira. Por ejemplo, las ondulaciones pueden formarse en la tira usando una prensa hidráulica, preferentemente avanzado en el material a una velocidad de pistón controlada. Como se ha analizado anteriormente, la velocidad de pistón puede controlarse para inhibir el agrietamiento de la tira durante el proceso de prensado. En ciertas realizaciones no limitantes, la velocidad del pistón es menor que aproximadamente 0,4 mm/s.

La tira de circonio sustancialmente puro ondulada puede después conformarse en paneles para intercambiadores de calor de placas. Los intercambiadores de calor de placas consisten, en parte, en placas de metal prensadas, onduladas, que de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, pueden formarse a partir de la tira de circonio ondulada de la presente divulgación. Generalmente se apilan juntas un número de las placas de metal ondulado prensado y se ajustan en un marco. El número de placas utilizadas se determina mediante la aplicación de transferencia de calor específico. Como las placas individuales se apilan juntas, las ondulaciones en las placas adyacentes se combinan para formar canales a través de los cuales el líquido o el

gas pueden fluir. Los canales de flujo de las placas entre las placas adyacentes se sellan, por ejemplo, con una junta, una soldadura o combinaciones de las mismas. Los fluidos o gases pueden después fluir a través de los canales entre las placas adyacentes, alternando entre fluidos/gases calientes y fríos, como se ha descrito anteriormente.

5 En otra realización no limitante de acuerdo con la presente divulgación, una tira de circonio sustancialmente puro producida de acuerdo con la presente divulgación se conforma en un componente de relleno de torres. Como se usa en el presente documento, la expresión "relleno de torre" significa una masa de formas inertes compactadas en una columna o torre cilíndrica con el fin de proporcionar una mayor área de superficie para que el gas y el líquido de la columna o torre hagan contacto. Los componentes de relleno de torre pueden comprender diversas formas y generalmente pueden clasificarse en relleno aleatorio y relleno estructurado. Para los componentes de relleno de torres aleatorio, los componentes de relleno individuales están orientadas en una dirección aleatoria con respecto a la torre y los otros componentes de relleno individuales. En ciertas realizaciones no limitantes, los componentes de relleno de torres de circonio fabricados a partir de una tira de circonio sustancialmente puro de acuerdo con la presente divulgación comprenden componentes de relleno aleatorio, tales como, pero no limitados a, anillos de montura, anillos de Rasching y anillos de tipo Pall. Para los componentes de relleno de torres estructurado, los componentes de relleno están orientados de una manera estructurada en relación con la torre y los otros componentes de embalaje. En otras realizaciones no limitantes de la presente divulgación, los componentes de relleno de torres de circonio fabricados a partir de una tira de circonio sustancialmente puro de acuerdo con la presente divulgación comprenden componentes de relleno estructurado, tales como, pero no limitados a, relleno de torres de placa ondulada y relleno estructurado de tipo malla.

De acuerdo con otra realización no limitante, la presente divulgación comprende un método de producción de un artículo de fabricación. El método comprende: calentar un artículo de circonio sustancialmente puro dentro de una región de temperatura de fase beta, comprendiendo el artículo de circonio sustancialmente puro más del 99,35 % de circonio, menos de 600 ppm de oxígeno y menos de 200 ppm de hierro (y comprendiendo, opcionalmente, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 100 ppm de estaño); someter a temple general instantáneo beta el artículo de circonio sustancialmente puro, por ejemplo, mediante un proceso que comprende la inmersión del artículo en un líquido, tal como, por ejemplo agua o aceite; formar una tira del artículo de circonio sustancialmente puro mediante un proceso que comprende elaborar en caliente el artículo en una tira de circonio sustancialmente puro a una temperatura de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F); reducir el espesor de la tira a aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 0,8 mm mediante un proceso que comprende una pluralidad de pases de laminado en frío con un recocido intermedio entre los sucesivos pases de laminado en frío, en el que cada recocido intermedio comprende el calentamiento de la tira "a temperatura" a menos de aproximadamente 490 °C (914 °F) durante un tiempo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 minutos; el recocido final de la tira después de un pase de laminado en frío final, en el que la tira se calienta a menos de 550 °C (1022 °F) durante menos de 20 minutos; y conformar la tira en el artículo de fabricación mediante un proceso que comprende la formación de la tira en una prensa hidráulica a una velocidad de pistón de menos de aproximadamente 0,4 mm/s.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes del método de producción de un artículo de fabricación, la conformación de la tira comprende la lubricación de la tira con al menos uno de entre una grasa de alta presión y una película plástica antes de la aplicación de fuerzas para conformar la tira. En ciertas realizaciones, conformar la tira comprende la lubricación de la tira con una grasa de alta presión que comprende una grasa de teflón, tal como, por ejemplo grasa Magnalube®, antes de la conformación de la tira. De acuerdo con otras realizaciones, la conformación de la tira comprende la lubricación de la tira con una película plástica, tal como una película que comprende uno de entre cloruro de polivinilo y polietileno, en la que la película plástica se adhiere a la tira, como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes del método de producción de un artículo de fabricación, el temple general instantáneo beta del artículo de circonio sustancialmente puro redistribuye la orientación de los granos de metal de modo que la fracción de los polos basales de la microestructura ehc cristalina en la dirección transversal es mayor que la fracción de los polos basales en la dirección transversal en un artículo de circonio idéntico que no se ha sometido a temple general instantáneo beta. El método comprende adicionalmente la formación de una tira mediante un proceso que comprende elaborar en caliente del artículo en una tira de circonio sustancialmente puro a una temperatura de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F); reducir el espesor de la tira a aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 0,8 mm mediante un proceso que comprende una pluralidad de pases de laminado en frío con etapas de recocido intermedias entre sucesivos pases de laminado en frío, en el que cada recocido intermedio incluye calentar la tira "a temperatura" a menos de aproximadamente 490 °C (914 °F) durante un tiempo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 10 minutos; y el recocido final de la tira después de un pase de laminado en frío final, en el que la tira se calienta "a temperatura" a menos de 550 °C (1022 °F) durante menos de 20 minutos. Los parámetros de la elaboración en caliente, los recocidos intermedios y/o el recocido final se seleccionan de manera que la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal aumente y sea mayor que la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal en un material de tira de circonio idéntico que se ha elaborado en caliente, se ha recocido intermedio y/o se ha recocido final en un intervalo de temperatura más alta y/o durante tiempos de recocido

intermedios y/o finales más largos. Además, como resultado del método de formación de la tira de circonio sustancialmente puro, el tamaño de grano en la tira permanece pequeño. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones, después del recocido final la tira tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 11 (es decir, un número de tamaño de grano de 11 o superior). De acuerdo con otras realizaciones, después del recocido final, la tira tiene microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 13 (es decir, un número de tamaño de grano de 13 o superior).

Como se ha analizado anteriormente, cuando un material de tira de circonio se calienta o se recuece a temperaturas relativamente altas y/o durante largos períodos de tiempo (por ejemplo, durante tiempos de más de 20 minutos) la estructura del grano cristalino y la textura cristalográfica del metal de circonio pueden cambiar. Por ejemplo, en la elaboración en caliente y/o a temperaturas de recocido, tales como las utilizadas habitualmente en la técnica, los granos pueden crecer de manera que la microestructura recristalizada de la tira de circonio resultante tenga un tamaño de grano más grueso (mayor) que ASTM n.º 11 (es decir, un tamaño de grano con un número ASTM inferior). Además, la elaboración en caliente a alta temperatura y/o el laminado en frío con recocidos intermedios y finales de alta temperatura y/o tiempos de recocido largos pueden permitir que la microestructura cristalina de la tira de circonio se transforme de manera que una fracción significativa de los polos basales se reorienten desde la dirección transversal hacia la dirección normal. Esto reduce necesariamente la fracción de los polos basales en la dirección transversal. Como se ha analizado anteriormente, la ductilidad y formabilidad de la tira de circonio pueden aumentarse mediante el mantenimiento de un tamaño de grano pequeño y/o una elevada fracción de los polos basales orientados en la dirección transversal. Por tanto, un artículo de fabricación producido de acuerdo con los métodos descritos en el presente documento tendrán una mayor ductilidad y/o formabilidad que un artículo de fabricación producido de acuerdo con un método que incorpora temperaturas mayores de forja y/o de recocido y/o tiempos de recocido más largos.

De acuerdo con determinadas realizaciones no limitantes del método de producción de un artículo de fabricación, la tira tiene una fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal mayor que 0,2. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es mayor que 0,2 hasta 0,4. En otras realizaciones no limitantes, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es mayor que 0,23 hasta 0,3. En otras realizaciones no limitantes más, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es mayor que 0,24 hasta 0,3.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes del método de producción de un artículo de fabricación, el artículo de fabricación puede ser un componente de un intercambiador de calor. En ciertas realizaciones, por ejemplo, el artículo puede ser un panel para un intercambiador de calor, que puede ser un intercambiador de calor de placas. Como se ha analizado anteriormente, cuando el artículo es un panel para un intercambiador de calor de placas, el panel de intercambiador de calor puede comprender una pluralidad de ondulaciones que tienen una profundidad de, por ejemplo, aproximadamente 2 mm a aproximadamente 8 mm con un radio de curvatura en el pico de la ondulación de, por ejemplo, 5 a 10 veces el espesor del material de tira (es decir, de 2,5 mm a 8,0 mm de radio). En otras realizaciones, el panel de intercambiador de calor puede comprender una pluralidad de ondulaciones que tienen una profundidad de, por ejemplo, aproximadamente 4 mm a aproximadamente 8 mm con un radio de curvatura en el pico de la ondulación de, por ejemplo, de 5 a 10 veces el espesor del material de tira. Las ondulaciones se forman en la tira de circonio sustancialmente puro durante la etapa de conformación del método, en la que la tira se conforma, por ejemplo, en una prensa hidráulica a una velocidad de pistón de menos de aproximadamente 0,4 mm/s. Sin pretender quedar ligado a ninguna teoría particular, se cree que el uso de circonio sustancialmente puro, como se ha descrito anteriormente, y/o el método de procesamiento único, que incluye el general instantáneo beta, la elaboración en caliente a temperaturas de aproximadamente 470 °C (878 °F) a aproximadamente 700 °C (1292 °F) y la elaboración en frío con recocidos intermedios y un recocido final en el que las temperaturas de recocido son relativamente bajas y los tiempos de recocido son relativamente breves, como se ha expuesto anteriormente, darán como resultado una tira de circonio sustancialmente puro fácilmente deformable que puede formarse en un artículo de fabricación en las condiciones analizadas anteriormente sin agrietarse.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el artículo de fabricación puede ser un componente de relleno de torres, como se ha descrito anteriormente. En ciertas realizaciones, el artículo de fabricación puede ser un componente de relleno de torres aleatorio, tal como, por ejemplo, un anillo de montura, un anillo de Rasching o un anillo de tipo Pall. De acuerdo con otras realizaciones, el artículo de fabricación puede ser un componente de relleno de torres estructurado, tal como un componente de relleno de torres de placa de metal ondulado o un componente de relleno de torres estructurado de tipo malla. El componente de relleno de torres puede formarse a partir de la tira de circonio sustancialmente puro durante la etapa de conformación de los métodos que se describen en el presente documento. Los métodos dan como resultado una tira deformable de circonio sustancialmente puro que puede formarse en los diversos componentes de relleno de torres sin agrietarse. Debido a las propiedades resistentes a la corrosión del material de tira de circonio sustancialmente puro, los componentes de relleno de torres hechos partir del mismo presentarán tiempos de vida de servicio largos cuando se comparan con los componentes de relleno de torres hechos a partir de ciertas otras aleaciones.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, la presente divulgación también incluye artículos de fabricación que comprenden una tira formada de circonio sustancialmente puro que incluye circonio e impurezas de menos de

600 ppm de oxígeno y menos de 200 ppm de hierro. En ciertas realizaciones, la tira formada puede comprender circonio e impurezas de menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 100 ppm de estaño. Los artículos de fabricación pueden hacerse mediante cualquiera de los métodos descritos en el presente documento para la fabricación de una tira de circonio sustancialmente puro o un artículo de fabricación. La tira formada puede tener una estructura de grano y una textura que permitan que la tira se conforme o se forme fácilmente en un artículo de fabricación que tenga una estructura de superficie o forma complejas. Por ejemplo, el artículo de fabricación puede ser un panel para un intercambiador de calor de placas que tiene una pluralidad de ondulaciones impresas sobre la tira, tales como, por ejemplo, ondulaciones en forma de V, en las que las ondulaciones tienen, por ejemplo, una profundidad de 2 mm a aproximadamente 8 mm con un radio de curvatura en el pico de la ondulación de 5 a 10 veces el espesor del material de la tira. En ciertas realizaciones, las ondulaciones tienen una profundidad de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 8 mm con un radio de curvatura en el pico de la ondulación de 5 a 10 veces el espesor del material de la tira. Como alternativa, el artículo de fabricación puede ser un componente de relleno de torres, tal como un componente de relleno de torres aleatorio o un componente de relleno de torres estructurado, como se ha descrito anteriormente.

En ciertas realizaciones del artículo de fabricación, la tira formada tiene una textura cristalográfica con una fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal mayor que 0,2. En otras realizaciones, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es mayor que 0,2 hasta 0,4. En otras realizaciones más, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es de 0,23 hasta 0,3. En realizaciones adicionales, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es de 0,24 hasta 0,3. Como resultado del método de fabricación, la tira formada puede tener una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 11 (es decir, un número de tamaño de grano de 11 o superior). En ciertas realizaciones, la tira formada tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 13 (es decir, un número de tamaño de grano de 13 o superior).

El artículo de fabricación puede ser cualquiera de los artículos de fabricación analizados anteriormente, por ejemplo, paneles de intercambiadores de calor de placas y componentes del relleno de torres. Los artículos de fabricación pueden ser, pero no se limitan a, artículos que requieren propiedades, tales como propiedades de resistencia a la corrosión, asociadas al circonio sustancialmente puro utilizado en la tira de la presente divulgación. Además, los artículos se conforman o se forman a partir de una tira de circonio sustancialmente puro que puede estar hecha mediante cualquiera de los diversos métodos desvelados en el presente documento.

La presente divulgación también incluye una tira de circonio sustancialmente puro formada que incluye circonio e impurezas de menos de 600 ppm de oxígeno y menos de 200 ppm de hierro. Ciertas realizaciones de la tira de circonio formada pueden incluir circonio e impurezas de menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 100 ppm de estaño. De acuerdo con ciertas realizaciones, la tira formada comprende una textura cristalográfica con una fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal mayor que 0,2. En otras realizaciones, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es mayor que 0,2 hasta 4. En otras realizaciones más, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es de 0,23 hasta 0,3. En otras realizaciones, la fracción de los polos basales orientada en la dirección transversal es de 0,24 hasta 0,3. Como resultado del método de fabricación, la tira formada puede tener una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 11 (es decir, un número de tamaño de grano de 11 o superior). En ciertas realizaciones, la tira formada tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 13 (es decir, un número de tamaño de grano de 13 o superior).

Una realización no limitante de la presente divulgación se ilustra en el siguiente ejemplo no limitante. Los expertos habituales en la materia relevante apreciarán que pueden hacerse diversos cambios por los expertos en la materia en los componentes, las composiciones, los detalles, el material y los parámetros del proceso del ejemplo que se describe y se ilustra a continuación en el presente documento con el fin de explicar la naturaleza de la invención, y todas dichas modificaciones permanecerán dentro del principio y el alcance de la invención como se expresan en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas. También se apreciará por los expertos en la materia que podrían hacerse cambios a las realizaciones descritas anteriormente y que se describen a continuación, sin apartarse del amplio concepto inventivo de las mismas. Se entiende, por tanto, que la presente invención no se limita a la realización particular desvelada, sino que pretende incluir las modificaciones que están dentro del principio y el alcance de la invención, como se definen por las reivindicaciones.

Se hizo una tira de circonio sustancialmente puro de acuerdo con una de las realizaciones no limitantes desvelada en el presente documento de la siguiente manera. Un lingote de circonio que comprendía aproximadamente 400 ppm de oxígeno, aproximadamente 110 ppm de hierro, aproximadamente 30 ppm de carbono, menos de 10 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio y menos de 10 ppm de estaño, se precalentó a 772 °C (1422 °F) y se forjó en una plancha que tenía un ancho de 55,88 cm (22 pulgadas) y un espesor de 10,16 cm (4 pulgadas). La plancha se calentó a una temperatura dentro del intervalo de 920 °C (1688 °F) a 1000 °C (1832 °F) durante 20 minutos y después se sometió a temple general instantáneo beta mediante inmersión en agua. Después, la plancha se acondicionó para retirar cualquier óxido superficial mediante un proceso de chorro de arena, pulido y desoxidado

ES 2 600 782 T3

con ácido. Después, la plancha se calentó a una temperatura de 700 °C (1292 °F) y se laminó en caliente para proporcionar una tira de 3,2 mm de espesor. El producto laminado en caliente se acondicionó por chorreo con granalla y se desoxidó para retirar el recubrimiento de óxido y los bordes se recortaron.

- 5 La tira se laminó en frío en un primer pase de laminado en frío a un espesor de 2 mm y se recoció mediante recocido de banda continua a 460 °C (860 °F) durante 6 minutos a la temperatura. La tira se acondicionó para el laminado en frío mediante chorreo con granalla y decapado con ácido, después, se laminó en frío en un segundo pase de laminado en frío hasta un espesor de 1 mm. La tira se recoció mediante recocido de banda continua a 460 °C (860 °F) durante 6 minutos a la temperatura. La tira se laminó en frío en un pase final de laminado en frío a un espesor de 0,51 mm y después se recoció mediante recocido en banda continua a 520 °C (968 °F) durante 8 minutos a temperatura. La tira de circonio se cortó en pedazos que tenían las dimensiones apropiadas para la conformación en prensa en los paneles de intercambiador de calor.

- 15 El material de la tira de circonio sustancialmente puro tenía una microestructura recristalizada con un tamaño de grano de ASTM n.º 13. La tira se sometió a ensayos mecánicos para determinar la resistencia al alargamiento, la resistencia a la tracción y el porcentaje de alargamiento tanto en la dirección transversal como longitudinal. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 - Propiedades mecánicas del material de tira de circonio

Dirección transversal			Dirección longitudinal		
Límite elástico (kpsi)	Resistencia a la tracción (kpsi)	Elongación %	Límite elástico (kpsi)	Resistencia a la tracción (kpsi)	Elongación %
56,0	56,6	20	45,3	57,3	38
56,5	58,2	19	45,4	57,4	38
55,6	57,9	20			

- 20 La tira se sometió a un curvado de 180° en las direcciones tanto transversal como longitudinal. El material de tira no se agrietó en la dirección transversal ni en la longitudinal tras el curvado un radio de 1E. El material de tira de acuerdo con este Ejemplo se formó en un panel para un intercambiador de calor de placas con una prensa hidráulica con una velocidad de pistón de 0,4 mm/s después de la aplicación de una película plástica de 0,1 mm de espesor a la superficie de la tira para la lubricación. El panel resultante tenía ondulaciones en forma de V que tenían 4,3 mm de profundidad, con una separación de 12,7 mm y un radio de 3,8 mm en el pico de la ondulación. No se observó ningún agrietamiento en el panel ondulado.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una tira de circonio deformable, comprendiendo el método:

5 calentar un artículo de circonio dentro de una región de temperatura de fase beta, consistiendo el artículo de circonio, en peso, en menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio, menos de 100 ppm de estaño, siendo el resto circonio, hafnio e impurezas ocasionales;
 10 someter a temple general instantáneo beta el artículo de circonio;
 10 formar una tira a partir del artículo de circonio mediante un proceso que comprende elaborar en caliente el artículo de circonio a una temperatura de 470 °C a 700 °C;
 reducir el espesor de la tira mediante un proceso que comprende una pluralidad de pases de laminado en frío con recocidos intermedios entre sucesivos pases de laminado en frío, en donde cada recocido intermedio incluye calentar la tira a menos de 490 °C durante menos de 10 minutos; y
 15 recocido final de la tira después de un pase de laminado en frío final, en donde la tira se calienta a menos de 550 °C durante menos de 20 minutos.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el artículo de circonio consiste, en peso, en menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio, menos de 100 ppm de estaño, menos de 500 ppm de hafnio, siendo el resto circonio e impurezas ocasionales.

3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que reducir el espesor de la tira comprende reducir la tira a un espesor de aproximadamente 0,5 milímetros a aproximadamente 0,8 milímetros.

25 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que cada recocido intermedio incluye calentar la tira a una temperatura en el intervalo de 420 °C a 490 °C durante menos de 10 minutos.

30 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que cada recocido intermedio incluye calentar la tira a una temperatura en el intervalo de 450 °C a 490 °C durante menos de 10 minutos.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que cada recocido intermedio incluye calentar la tira durante 3 minutos a 10 minutos.

35 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que después del recocido final la tira tiene una fracción de polos basales en una dirección transversal mayor que 0,2.

40 8. Un artículo de fabricación que comprende una tira de circonio formada que consiste, en peso, en menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio, menos de 100 ppm de estaño, siendo el resto circonio, hafnio, e impurezas ocasionales, en donde el artículo tiene una fracción de los polos basales en una dirección transversal, como se define por la tira, de más de 0,2 y en donde el artículo tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 11.

45 9. El artículo de fabricación de la reivindicación 8, en el que la fracción de los polos basales en una dirección transversal es mayor de 0,2 hasta 0,4.

50 10. El artículo de fabricación de la reivindicación 8, en el que la fracción de los polos basales en una dirección transversal es desde 0,23 hasta 0,3.

11. El artículo de fabricación de la reivindicación 8, en el que la fracción de los polos basales en una dirección transversal es desde 0,24 hasta 0,3.

55 12. El artículo de fabricación de una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que la tira tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 13.

60 13. Una tira de circonio deformable que consiste, en peso, en menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio, menos de 100 ppm de estaño, siendo el resto circonio, hafnio e impurezas ocasionales;
 en donde la tira tiene una fracción de los polos basales en una dirección transversal mayor de 0,2; y
 en donde la tira tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 11.

65 14. La tira de circonio deformable de la reivindicación 13, en la que la fracción de los polos basales en una dirección transversal es mayor de 0,2 hasta 0,4.

ES 2 600 782 T3

15. La tira de circonio deformable de la reivindicación 13, en la que la fracción de los polos basales en una dirección transversal es desde 0,23 hasta 0,3.
- 5 16. La tira de circonio deformable de la reivindicación 13, en la que la fracción de los polos basales en una dirección transversal es desde 0,24 hasta 0,3.
17. La tira de circonio deformable de una cualquiera de las reivindicaciones 13-16, en donde la tira tiene una microestructura recristalizada con un tamaño de grano más pequeño que ASTM n.º 13.
- 10 18. La tira de circonio deformable de una cualquiera de las reivindicaciones 13-17, en donde la tira de circonio consiste, en peso, en menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio, menos de 100 ppm de estaño, menos de 500 ppm de hafnio, siendo el resto circonio e impurezas ocasionales.
- 15 19. Un método de producción de un artículo de fabricación, comprendiendo el método:
- a) producir una tira de circonio deformable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y
 - b) conformar la tira de circonio deformable mediante uno de entre la estampación y la formación hidrostática.
- 20 20. El método de la reivindicación 19, en el que la formación de la tira de circonio deformable comprende estampar la tira en una prensa hidráulica a una velocidad de pistón de menos de aproximadamente 0,4 mm/s.
21. El método de la reivindicación 19 o la reivindicación 20, en el que la conformación de la tira comprende la lubricación de la tira con al menos uno de entre una grasa de alta presión y una película plástica.
- 25 22. El método de la reivindicación 21, en el que la conformación de la tira comprende la lubricación de la tira con una grasa de alta presión que comprende una grasa de teflón.
- 30 23. El método de la reivindicación 21, en el que la conformación de la tira comprende la lubricación de la tira con una película plástica que comprende uno de entre cloruro de polivinilo y polietileno, en el que dicha película plástica se adhiere a la tira de circonio.
- 35 24. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 19-23, en el que la conformación de la tira comprende formar una pluralidad de ondulaciones que tienen una profundidad de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 8 mm en la tira.
- 40 25. El método de la reivindicación 24, en el que las ondulaciones son ondulaciones en forma de V y tienen un radio de curvatura en el pico de la ondulación de 5 a 10 veces el espesor del material de la tira.
- 45 26. Un artículo de fabricación producido mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 19-25, en donde el artículo de fabricación comprende uno de entre un panel de intercambiador de calor y un componente de relleno de torres.
- 50 27. El artículo de fabricación de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que la tira de circonio formada consiste, en peso, en menos de 600 ppm de oxígeno, menos de 200 ppm de hierro, menos de 50 ppm de carbono, menos de 50 ppm de silicio, menos de 50 ppm de niobio, menos de 100 ppm de estaño, menos de 500 ppm de hafnio, siendo el resto circonio e impurezas ocasionales.
28. El artículo de fabricación de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde el artículo de fabricación comprende uno de entre un panel de intercambiador de calor y un componente de relleno de torres.

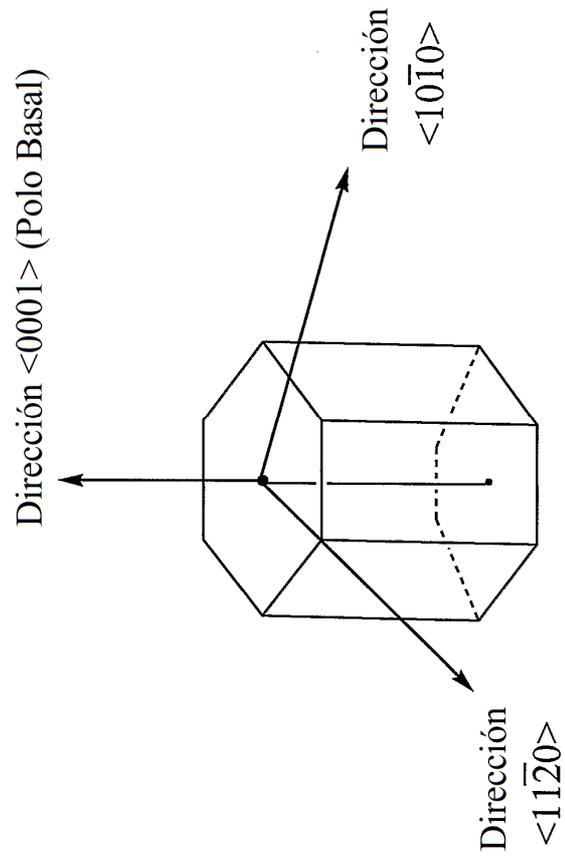


Fig. 1

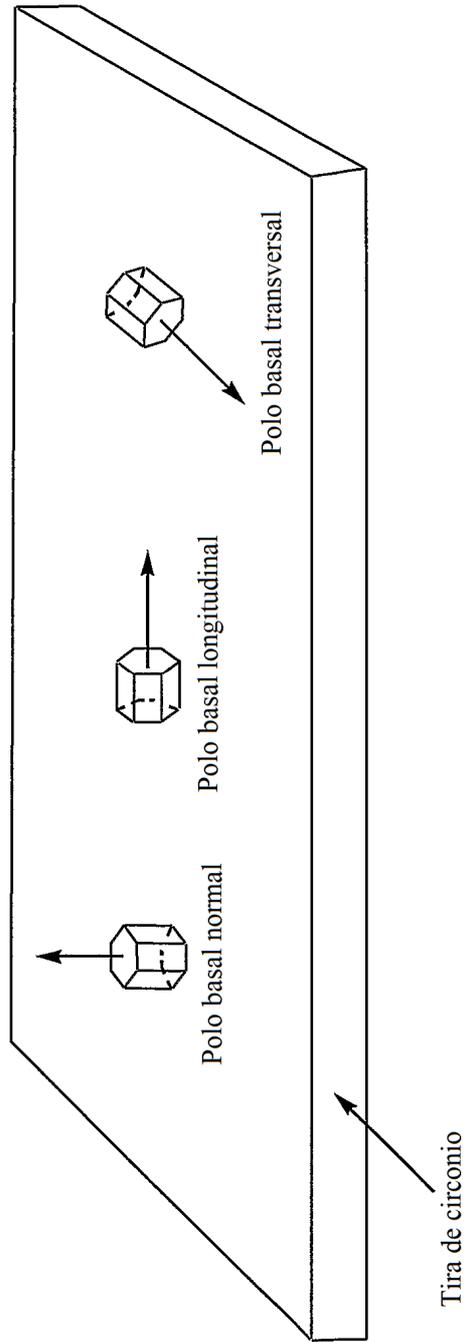


Fig. 2a

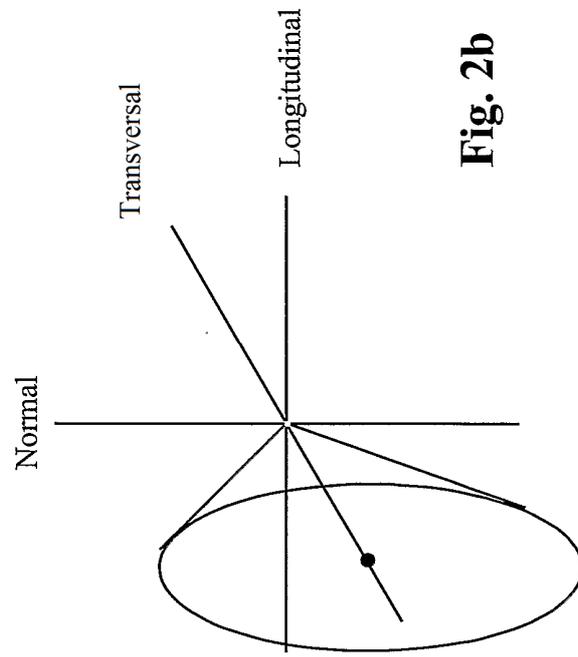


Fig. 2b

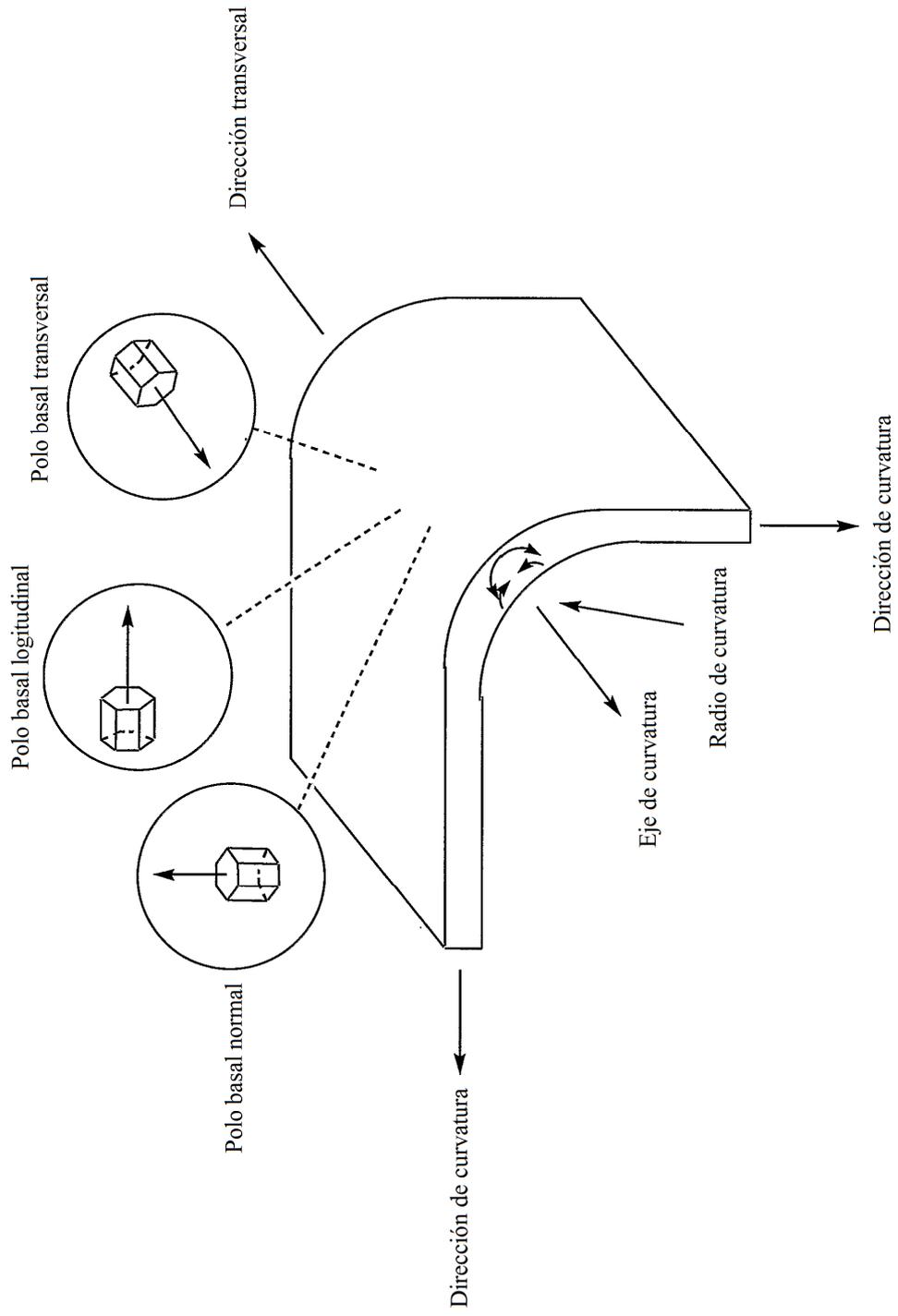


Fig. 3

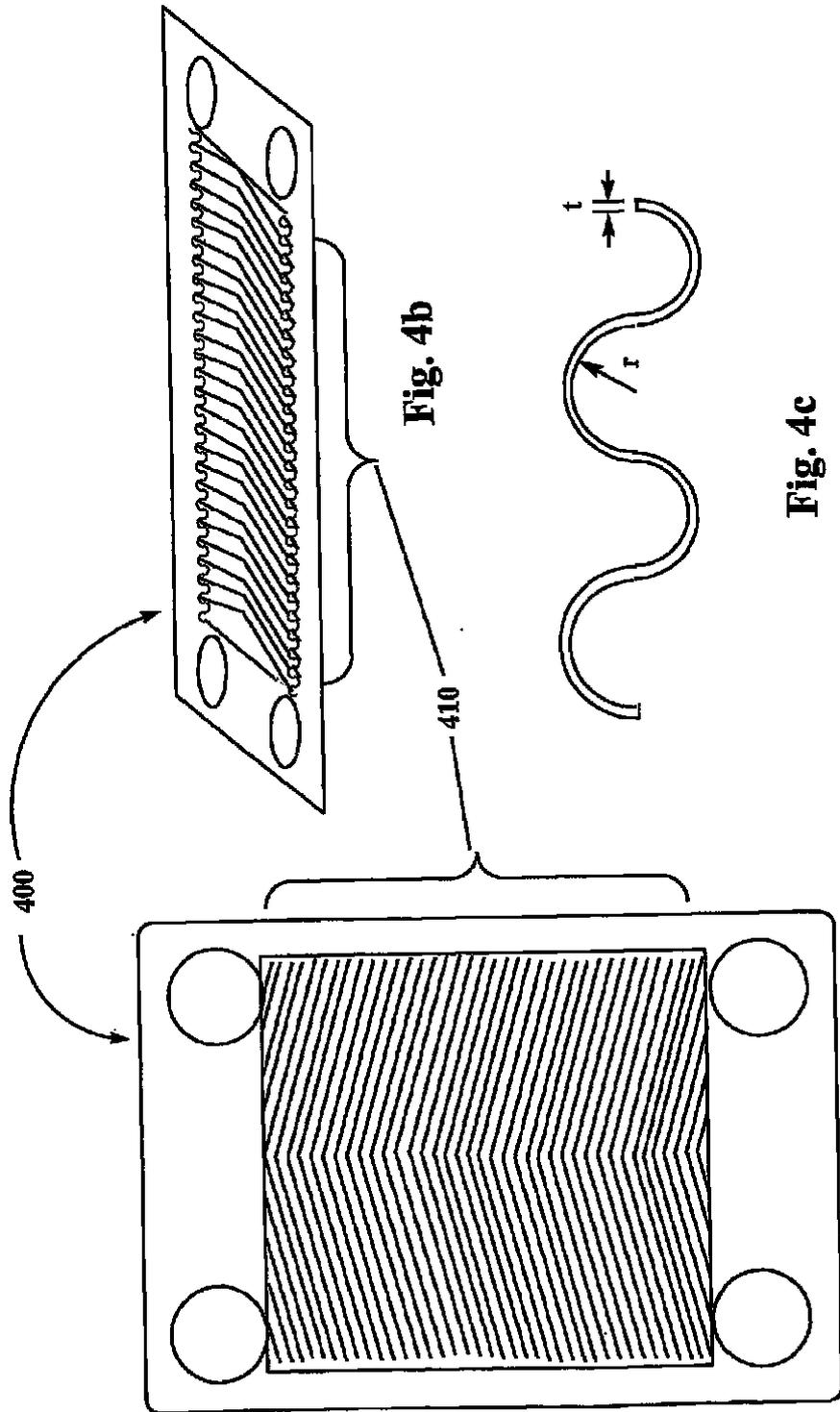


Fig. 4a

Fig. 4b

Fig. 4c