

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |             |
| NO<br>2               | AÑO<br>1978 |

01-78-32

CNEA. NT. 5/78

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

IDENTIFICACION DE FASES EN ALEACIONES DE ZIRCONIO  
POR MICROSCOPIA ELECTRONICA 2 1/2 DIMENSIONAL

R.A.Versaci y M.Ipohorski

BUENOS AIRES

1978

## RESUMEN

En el presente trabajo se describen los principios de la llamada estereoscopia 2 1/2 dimensional de campo oscuro, que permite la separación o eventual identificación de las fases presentes en una lámina delgada mediante la obtención de dos micrografías ligeramente defocalizadas. Se detallan las observaciones realizadas en el laboratorio en las aleaciones Zr-2.5 %Nb y Zircaloy 4, y se discuten los resultados obtenidos.

## ABSTRACT

The basic principles of the so-called through-focus dark field electron microscopy are described. The technique allows separation and eventually identification of the phases present in thin foils of complex alloys, by means of two out-of-focus micrographs. Applications to Zr-2.5%Nb and Zircaloy 4 alloys are discussed.



## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a las siguientes personas e instituciones :

- Al Sr.N.J.Marccone por su asistencia técnica durante las observaciones en el microscopio electrónico.
- A los Sres.F.R.Segovia y P.N.Nieto por todo el trabajo fotográfico.
- Al Departamento de Materiales, Gerencia de Desarrollo, CNEA, donde se ha efectuado el presente trabajo.



## I INTRODUCCION

Las técnicas de campo oscuro en microscopía electrónica se han utilizado en el análisis estructural de aleaciones desde las primeras observaciones de láminas delgadas metálicas, ver p.ej. el texto de Hirsch y col.(1). Una serie de ventajas caracterizan una micrografía obtenida en campo oscuro desplazando la apertura de objetivo de manera de abarcar alguno de los haces difractados por la muestra. En primer lugar el contraste es superior al de una micrografía obtenida en campo claro pues la radiación difusa que pasa por la apertura desplazada es mucho menor. Por otro lado la interpretación de la imagen es más precisa, dado que está originada por una única reflexión de Bragg.

Además es posible identificar fases en una muestra heterogénea desplazando la apertura de objetivo hacia los haces difractados por cada una de ellas. Si en el diagrama de difracción los haces están suficientemente separados, se pueden obtener imágenes de campo oscuro correspondientes a cada una de las fases individuales. Si en cambio la separación entre las reflexiones de dos fases distintas es pequeña o cuando las estructuras de ambas no difieren demasiado, la identificación ya es mas difícil.

Recientemente se ha desarrollado una técnica de campo oscuro denominada estereoscopia 2 1/2 dimensional (2) mediante la cual es posible separar las imágenes correspondientes a dos fases distintas con solo dos micrografías de campo oscuro y el diagrama de difracción. Este método, también llamado de campo oscuro defocalizado (3), permite distinguir fases de estructuras parecidas, como es el caso de un metal y su óxido, o en general fases de las que no es posible obtener imágenes separadas de campo oscuro mediante el desplazamiento de la apertura de objetivo.

Mediante esta nueva técnica es posible reconstruir en un estereoscopio convencional un efecto artificial de profundidad, si se observan un par de micrografías de campo oscuro obtenidas en distintas condiciones de focalización de la lente objetivo. Las distintas fases presentes aparecen en distintos niveles de profundidad en esta imagen tridimensional. En la Sección I se detallan los fundamentos del método, y en la Sección III se describen las observaciones realizadas en el laboratorio en distintas aleaciones de zirconio utilizando el microscopio electrónico Philips EM 300 .

## II OBTENCION DE IMAGENES TRIDIMENSIONALES A PARTIR DE MICROGRAFIAS DE CAMPO OSCURO DEFOCALIZADAS

Consideremos una lamina delgada metálica en la cual dos fases o precipitados A y B dan origen a dos haces difractados bajo ángulos  $\alpha_A$  y  $\alpha_B$  respecto del haz transmitido, Fig.1. Supondremos también que los valores de estos ángulos no difieren mayormente, o que la apertura de objetivo es suficientemente grande, de manera que ambos haces contribuyen a la misma imagen de campo oscuro.

Una micrografía obtenida exactamente en foco tendrá la apariencia esquematizada en la Fig.1. La separación entre las dos partículas es

$$\Delta y = y_B - y_A$$

Si se disminuye la corriente de la lente objetivo defocalizando el instrumento en una magnitud  $D^1$ , la imagen que se observa en la pantalla final corresponde a la geometría del plano (1) en la misma Fig.1. Las imágenes de las partículas A y B se desplazan en cantidades

$$\begin{aligned} y_A^1 &= D^1 \alpha_A \\ y_B^1 &= D^1 \alpha_B \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

Los valores de  $y_A^1$  y  $y_B^1$  son negativos, puesto que por convención

$$\Delta D < 0$$

para una subfocalización de la lente objetivo. Dado que los desplazamientos son distintos, la separación entre las imágenes de las dos partículas es, en la micrografía subfocalizada

$$\Delta y^1 = y_B^1 - y_A^1 = D^1 (\alpha_B - \alpha_A) \quad (\text{II.2})$$

Análogamente, en una imagen de campo oscuro obtenida sobrefofocalizando la lente objetivo en una cantidad  $D^2$  la separación de las imágenes de A y B será

$$\Delta y^2 = D^2 (\alpha_B - \alpha_A)$$

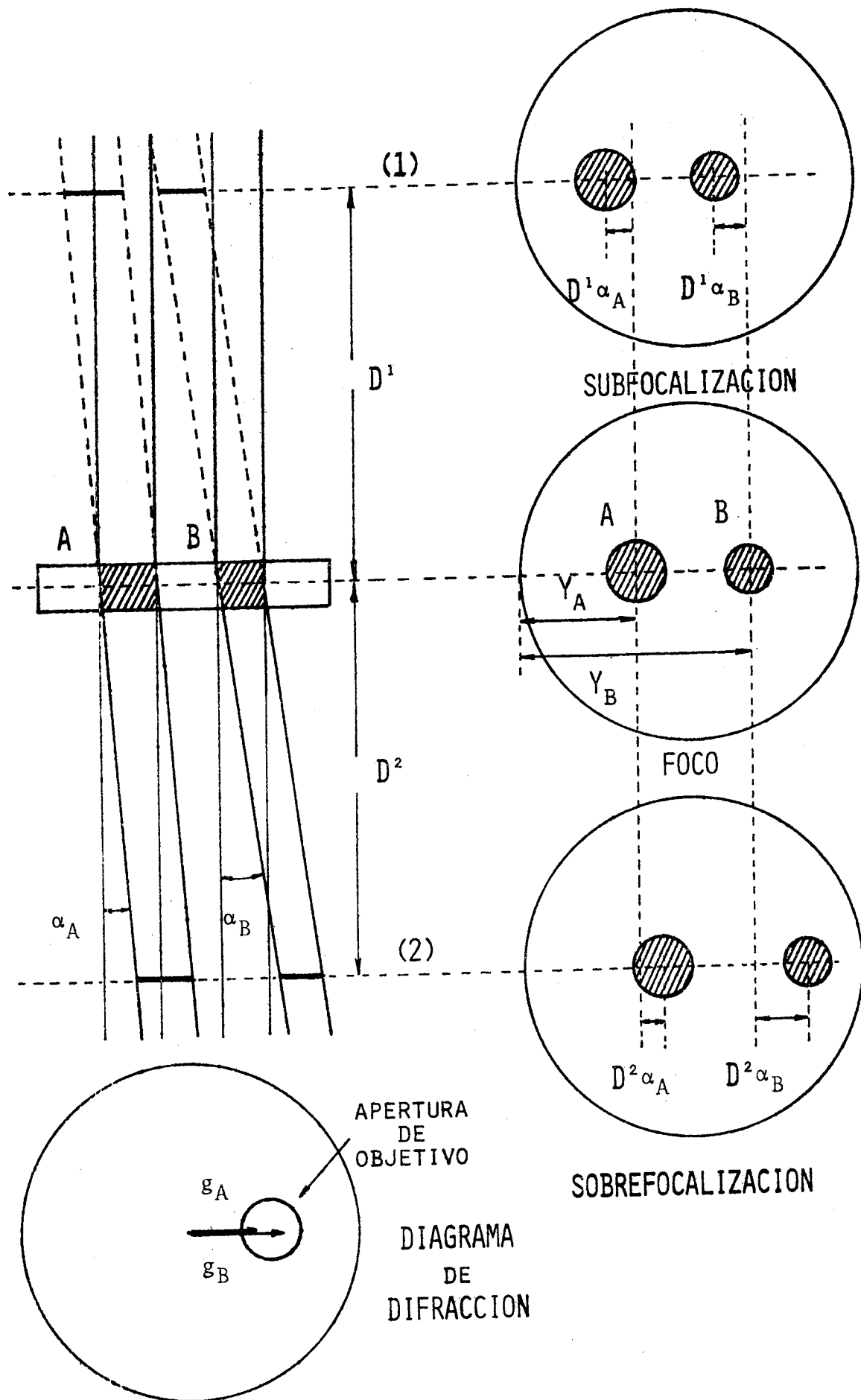


Fig.1 - Esquema de Obtención de un Efecto Tridimensional en Imágenes de Campo Oscuro Defocalizadas.



Por lo tanto existe una diferencia de paralaje entre ambas imágenes dada por

$$\Delta y^{12} = \Delta y^2 - \Delta y^1 = (D^2 - D^1)(\alpha_B - \alpha_A) = \Delta D (\alpha_B - \alpha_A) \quad (\text{II.3})$$

donde  $\Delta D$  es la defocalización entre las micrografías (1) y (2). Por otro lado, de acuerdo a la ley de Bragg

$$\alpha = \lambda g$$

donde

$\lambda$  : longitud de onda del haz incidente de electrones

$g = \frac{1}{d}$  : módulo del vector recíproco  $\vec{g}$  normal a la familia de planos reticulares de espaciado  $d$  que dan origen al haz difractado bajo el ángulo  $\alpha$

Por lo tanto la diferencia de paralaje (II.3) se puede expresar

$$\Delta y^{12} = \Delta D \lambda \Delta g_{AB} \quad (\text{II.4})$$

donde

$$\Delta g_{AB} = g_B - g_A$$

es la diferencia entre los módulos de los vectores recíprocos que caracterizan a los dos haces difractados por las fases A y B .

Si se coloca el par de micrografías (1) y (2), ver Fig.1 ,en un estereoscopio convencional se observará un efecto ficticio de diferencia de profundidades de las fases A y B debido a la diferencia de paralaje introducida por la defocalización entre ambas micrografías. Para lograr el mejor efecto estereoscópico, el vector  $\Delta y^{12}$  debe ser paralelo a la línea que une los ojos del observados, eje x en la Fig.2a . La separación en profundidad depende directamente de la diferencia  $\Delta g_{AB}$  entre los dos vectores recíprocos y de la defocalización total  $\Delta D$ . Por convención se coloca a la izquierda la micrografía subfocalizada, (1) en la Fig.1, y la micrografía sobrefocalizada siempre a la derecha.

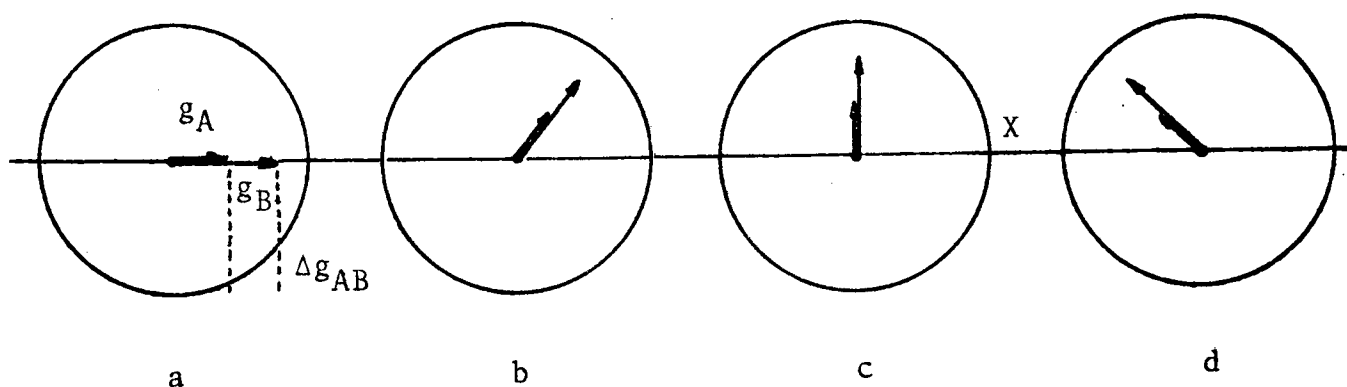


Fig.2 - Efecto de la Orientación del Diagrama de Difracción sobre la Profundidad Aparente en Estereoscopia 2 1/2 Dimensional.

Los vectores  $\vec{g}_A$  y  $\vec{g}_B$  corresponden a los haces difractados por las fases A y B respectivamente. Según cual sea la orientación del segmento  $\Delta\vec{g}_{AB}$ , proporcional a la diferencia de paralaje entre ambas micrografías, son distintas las profundidades a las cuales aparecen las imágenes de A y B en la imagen ficticia tridimensional.

- a)  $\Delta\vec{g}_{AB}$  paralelo a x, máxima diferencia de profundidades. B aparece por debajo de A .
- b) Menor efecto de profundidad.
- c)  $\Delta\vec{g}_{AB}$  perpendicular a x. No hay efecto tridimensional.
- d) El efecto de profundidad se invierte. A aparece por debajo de B.

En el ejemplo esquemático de la Fig.1 la partícula B aparecerá en la imagen tridimensional por debajo de la partícula A (ver mas adelante).

Si se rota ahora el par estereoscópico, Fig.2b, irá disminuyendo la proyección del vector  $\Delta y^{12}$  sobre la línea que une los ojos del observador, hasta que en la orientación extrema en la cual  $\Delta y^{12}$  es perpendicular al eje  $x$ , Fig.2c, desaparece el efecto estereoscópico entre las fases A y B. Continuando la rotación en el mismo sentido, Fig.2d, vuelve a aparecer la profundidad aparente, pero se invierte la posición relativa de las partículas, es decir B aparece por encima de A.

Mediante un razonamiento similar se puede ver cual es el efecto de profundidad en el caso general en el cual  $\vec{g}_A$  y  $\vec{g}_B$  no son paralelos, Fig.3. Al defocalizar la lente objetivo los desplazamientos de las imágenes de las fases A y B son paralelos a los vectores  $\vec{g}_A$  y  $\vec{g}_B$  respectivamente. La diferencia de paralaje (II.4) se expresa ahora como

$$\Delta \vec{y}^{12} = \Delta D \wedge \Delta \vec{g}_{AB} \quad (\text{II.5})$$

donde

$$\Delta \vec{g}_{AB} = \vec{g}_B - \vec{g}_A$$

El máximo efecto de profundidad corresponde al caso en el cual la diferencia de paralaje dada por (II.5), es decir  $\Delta \vec{g}_{AB}$ , es paralela al eje  $x$ , Fig.3a. La fase B aparecerá mas profunda en la imagen estereoscópica, si se respeta la convención de colocar la imagen sobre-focalizada a la derecha. En la orientación de la Fig.3b disminuye el valor aparente de la diferencia de profundidades, hasta que desaparece despues de completar una rotación de  $90^\circ$ , Fig.3c. Nótese que en este último caso los extremos de los vectores recíprocos  $\vec{g}_A$  y  $\vec{g}_B$  en el diagrama de difracción están situados sobre una misma perpendicular al eje  $x$ . Rotando en un ángulo mayor que  $90^\circ$ , Fig.3d, la perpendicular al eje  $x$  que pasa por el extremo del vector  $\vec{g}_A$  se sitúa a la derecha de la correspondiente a  $\vec{g}_B$ . Se puede ver que en esta orientación la partícula A se verá más profunda que la partícula B en la imagen tridimensional. Entonces, la regla general es la siguiente :

Aparecerá siempre más profunda la fase cuyo vector  $\vec{g}$  esté situado más hacia la derecha en el diagrama de difracción.

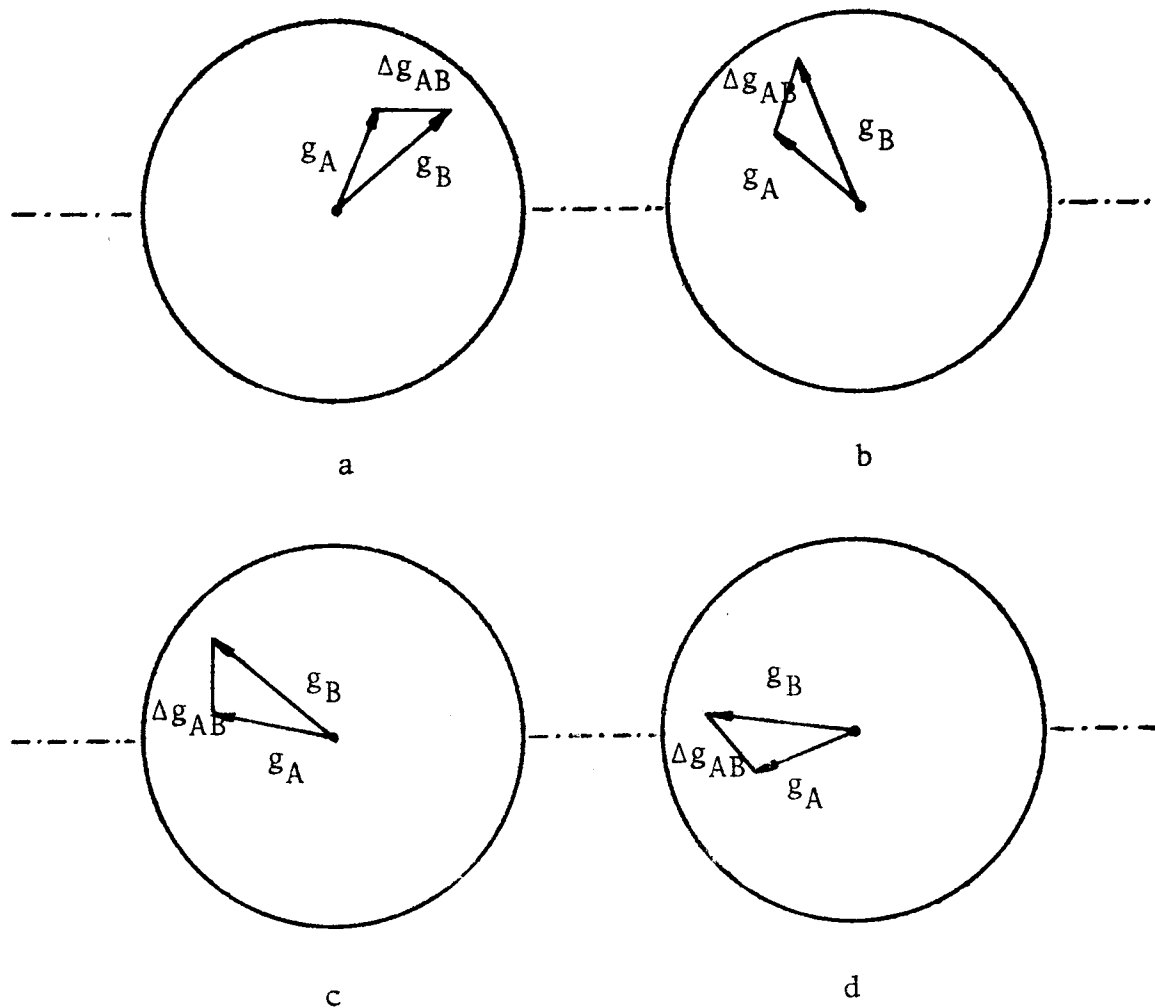


Fig.3 - Caso General en el cual los Vectores Recíprocos  $\vec{g}_A$  y  $\vec{g}_B$  correspondientes a las reflexiones originadas por dos fases A y B no son paralelos.

- a) Máximo efecto de profundidad. La imagen de B aparece más profunda que la imagen de A .
- b) Menor efecto estereoscópico.
- c)  $\Delta \vec{g}_{AB}$  perpendicular a  $x$ . No hay efecto tridimensional.
- d) El efecto de profundidad se invierte. A aparece mas profundo que B .

Este hecho también puede visualizarse teniendo en cuenta que la separación entre dos imágenes de campo oscuro es siempre mayor en la micrografía sobrefocalizada, que es la que se coloca siempre a la derecha en el estereoscopio. También debe recordarse que el diagrama de difracción tiene que estar correctamente orientado respecto de las micrografías, teniendo en cuenta la inversión de  $180^\circ$  más la rotación adicional  $\theta$ , ver p.ej. referencia (1) .

### III APLICACIONES A DISTINTAS ALEACIONES

#### III.1 Observación de Martensita Maclada en una Aleación de Zr-2.5%Nb Templada.

La aleación Zr-2.5%Nb templada en agua desde  $1000^\circ\text{C}$  presenta una estructura fuertemente maclada. Para esta concentración de Nb los parámetros de red de la martensita son

$$\begin{aligned} a &= 3.211 \text{ \AA} \\ c &= 5.120 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \frac{c}{a} = 1.594$$

El diagrama de difracción de la Fig.4c corresponde a un maclado según un plano (1011), ver referencia (4). Consta de la superposición de dos diagramas de tipo  $(\bar{1}2\bar{1}3)$  siendo el plano de macla casi paralelo al haz electrónico incidente y perpendicular a la lámina delgada. En las micrografías de las Fig.4a y 4b es posible identificar las dos orientaciones de macla mediante la técnica 2 1/2 dimensional.

En las condiciones de máximo efecto estereoscópico ( $\Delta g$  paralelo al eje x) las orientaciones de macla marcadas con A en la Fig.4a se ven por debajo de las maclas marcadas con B. Por lo tanto el vector  $g_A$  correspondiente a las maclas A es el que está situado hacia la derecha del diagrama de la Fig.4d. Mediante esta técnica es posible además separar los dos diagramas tal como se indica en la misma figura

• Macla B                      o Macla A

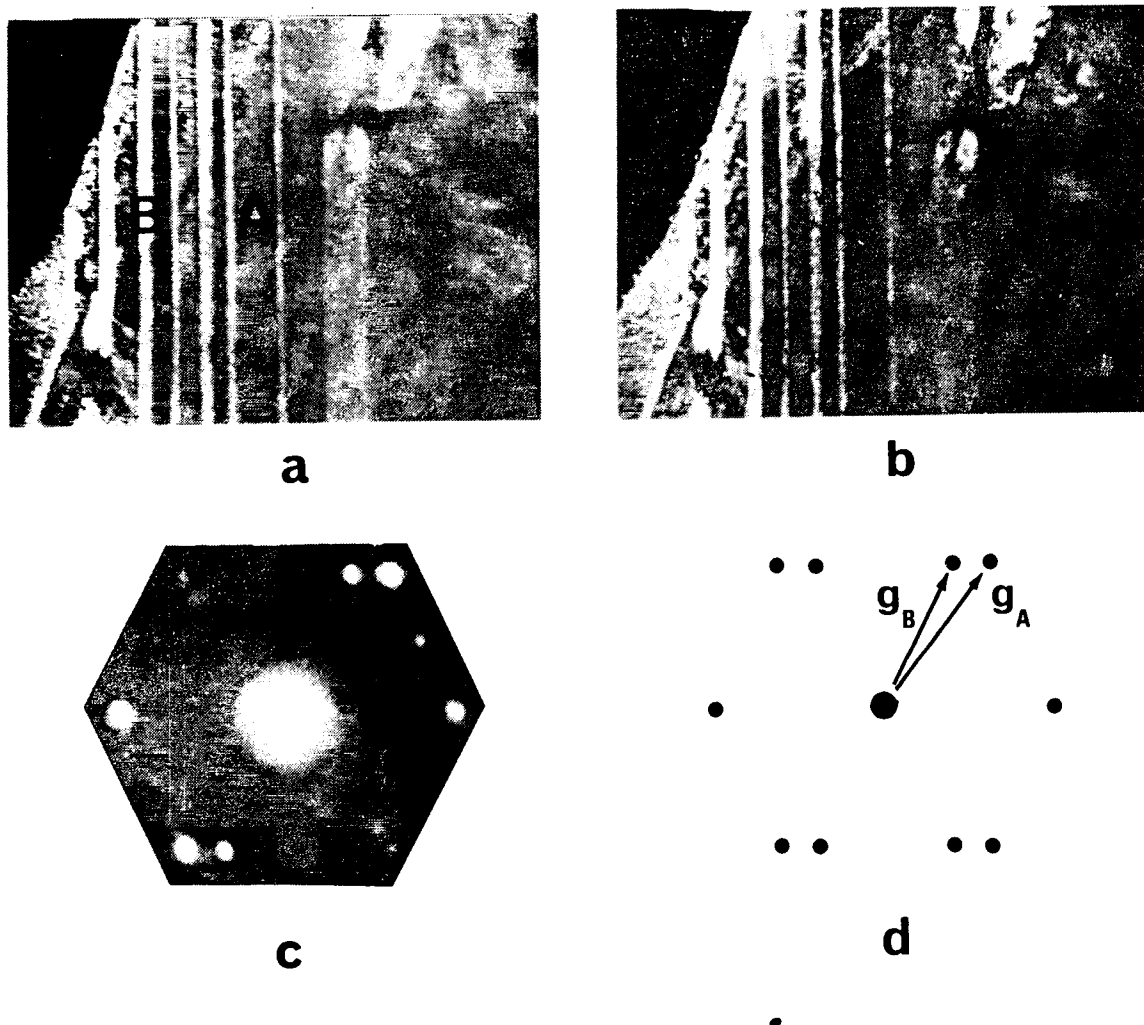


Fig.4 - Imágenes Estereoscópicas de Campo Oscuro en una Lámina Delgada de la Aleación Zr-2.5%Nb templada.

a) Micrografía subfocalizada b) Micrografía sobrefocalizada

En la imagen tridimensional que se observa en un estereoscopio, las franjas más oscuras se ven por debajo de las franjas claras. En la orientación de las micrografías se nota el máximo efecto de profundidad.

c) Diagrama de difracción, correctamente orientado .

d) Esquema del diagrama de difracción anterior. La apertura de objetivo fué colocada de manera de abarcar los dos haces señalados. Como la fase A se observa por debajo de la fase B en la imagen tridimensional, el vector recíproco  $g_A$  es el que está situado hacia la derecha, tal como se indica.

### III.2 Separación de Granos Cristalinos en Zry 4 .

La aleación Zircaloy 4 después de un templeado en agua desde  $1000^{\circ}\text{C}$  presenta una estructura tipo Widmanstätten, en la cual puede observarse granos de forma acicular distribuidos según orientaciones bien definidas.

En las micrografías de campo oscuro de las Fig. 5a y 5b se observa un pequeño grano central y tres granos en tres orientaciones diferentes. Las micrografías fueron obtenidas desplazando la apertura de objetivo hacia dos reflexiones de dos granos de la muestra, Fig. 5c y 5d . Los granos correspondientes pueden identificarse por medio de la técnica  $2\frac{1}{2}$  dimensional, puesto que se verán a distintas profundidades en una orientación del par en la cual  $\Delta g$  sea paralelo al eje x. Esta orientación es la que se muestra en las Fig. 5a y 5b. Los granos marcados con A se ven entonces por debajo de los indicados con B. Por lo tanto las reflexiones correspondientes  $g_A$  y  $g_B$  son las que se indican en la Fig. 5d .

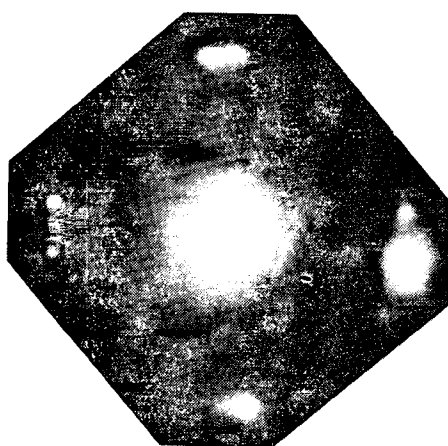
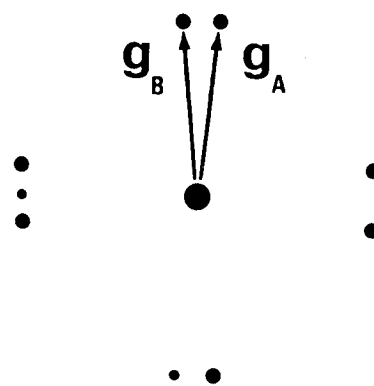
**a****b****c****d**

Fig.5 - Separación de Fases en Distintas Orientaciones.

- a) Micrografía subfocalizada de una lámina delgada de Zry 4 templado.      b) Micrografía sobrefocalizada  
 c) Diagrama de Difracción      d) Esquema del diagrama de difracción. La reflexión  $g_A$  corresponde a las orientaciones marcadas con A en b) .



### III.3 Observación de Hidruros en Zry 4 .

En una lámina delgada de la aleación Zry 4 es muy frecuente observar hidruros originados por la introducción de H durante el proceso de pulido electrolítico. Estos hidruros pueden formarse durante el pulido propiamente dicho, o crecer luego debido al calentamiento producido por el haz del microscopio electrónico. En muchos casos se suelen observar en la pantalla del microscopio pequeños puntos oscuros que van creciendo hasta alcanzar tamaños del orden de  $0.5\mu$ .

La lámina delgada de la Fig.6 corresponde a Zry 4 templado desde  $1000^{\circ}\text{C}$  en agua, deformado luego 50% para romper la estructura Widmanstätten, recocido 2 hs a  $760^{\circ}\text{C}$ , deformado nuevamente un 70%, y recocido finalmente otras 2 hs a  $760^{\circ}\text{C}$  . Los hidruros que se observan en la micrografía son precipitados semi coherentes con la matriz de Zr y los parámetros de red de ambas fases son muy próximos. Por estas razones es muy difícil obtener imágenes de campo oscuro de los hidruros aislados. Por lo tanto la técnica 2 1/2 dimensional resulta sumamente útil para la separación de ambas fases. Solamente es necesario obtener dos micrografías defocalizadas, Fig.6a y 6b , desplazando la apertura de objetivo hacia una reflexión de la matriz y otra, generalmente muy próxima, correspondiente a los hidruros. En la orientación de las micrografías, los hidruros se ven por debajo de la matriz de Zr en la imagen tridimensional.

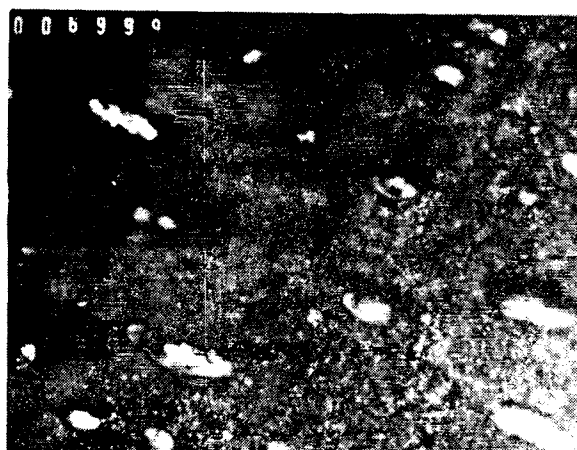
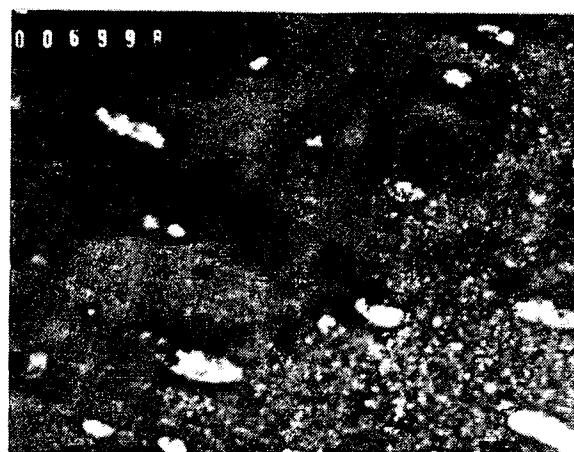
**a****b**

Fig.6 - Observación de Hidruros en Zry 4 .

- a) Micrografía de campo oscuro subfocalizada, correspondiente a una lámina delgada de Zry 4 templado, deformado y recocido.
- b) Micrografía sobrefocalizada. En la imagen tridimensional obtenida a partir de las dos micrografías, los hidruros se ven a mayor profundidad que la matriz que los contiene.

### III.4 Estructura Interna de Precipitados

En las Fig.7a y 7b se muestran dos micrografías correspondientes a una lamina delgada de Zry 4 sometido a los mismos tratamientos termomecánicos descritos en el ejemplo III.3 . Se pueden observar tres precipitados característicos de esta aleación. La composición exacta y la naturaleza cristalográfica de los mismos no están bien determinadas. Frecuentemente se suele observar una cierta estructura interna en algunos precipitados, existiendo evidencias de que éstos se presentan como politipos, es decir que están compuestos por sucesivas láminas de estructuras cubica de caras centradas y hexagonal.

De acuerdo a lo mencionado en la sección II la estereoscopia 2 1/2 dimensional puede constituir entonces una técnica para separar y eventualmente identificar las dos fases que forman el precipitado. Las primeras pruebas efectuadas en el laboratorio condujeron a resultados positivos, esperándose continuar con este tipo de estudios en distintas aleaciones de Zr.

En los precipitados de las Fig.7a y 7b se pueden observar franjas mas claras correspondientes a una de las estructuras que componen el politipo. En la imagen tridimensional resultante esta franja se ve por debajo del resto del precipitado, y por lo tanto, ver Fig.7d, la reflexión correspondiente  $g_A$  es la que está ubicada a la derecha del diagrama de difracción.

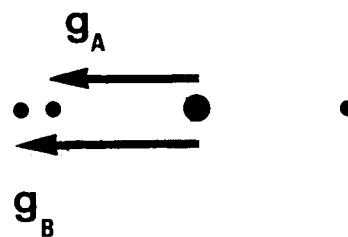
**a****b****c****d**

Fig.7 - Observación de la Estructura Interna de Precipitados en Zircaloy 4 .

- a) Micrografía subfocalizada
- b) Micrografía sobrefocalizada
- c) Diagrama de difracción
- d) Esquema del diagrama de difracción.

## REFERENCIAS

- 1 - P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, M.J.Whelan y D.W.Pashley, Electron Microscopy of Thin Crystals, Londres, Butterworths, 1965.
- 2 - W.L.Bell, General Electric Company Report N° NEDO 12476, 1974.
- 3 - P.Rao, Proc.8th International Congress on Electron Microscopy, Vol.1, Canberra, Australia, p.672.
- 4 - S.Banerjee y R.Krishnan, Acta Met. 19 (1971) 1317 .