

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Caracterización microestructural de la aleación base circonio Excel^(*)

por Ing. Zaira Eugenia Celiz Oroza

Directores:
Dra. Patricia B. Bozzano
Dr. Raúl A. Versaci

^(*)Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2016

No te rindas, por favor no cedas,
aunque el frío queme,
aunque el miedo muerda,
aunque el sol se ponga y se calle el viento,
aun hay fuego en tu alma,
aun hay vida en tus sueños.
Porque cada día es un comienzo,
porque esta es la hora y el mejor momento
porque no estás sola,
porque yo te quiero.

Mario Benedetti

Dedicada al bebé en camino...

AGRADECIMIENTOS

Si bien el siguiente trabajo figura sólo a mi nombre, no quiero restarles importancia a todas las personas que participaron en su desarrollo, ofreciéndome consejos de una forma técnica o más importante aún, brindándome su contención emocional. Por este motivo, intentaré no olvidarme de ninguna y no tengo más palabras hacia ellos que infinitas GRACIAS.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores Patricia Bozzano y Raúl Versaci por darme la posibilidad de continuar mi formación mediante la realización de esta Maestría e iniciarme en el asombroso mundo de la microscopía.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica por la financiación económica y al Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato por la capacitación recibida. Ambas instituciones me brindaron las herramientas necesarias para crecer en el plano profesional.

A la División Hidrógeno en Materiales y muy especialmente a Lucio Ponzoni y Gladys Domizzi por otorgarme el material para caracterizar en esta tesis y su contribución a la discusión de resultados.

A la División Microscopía Electrónica, en especial a Gonzalo Zbihlei por enseñarme pacientemente a operar el TEM y resolver los problemas técnicos. A Carolina Vázquez de la División Daño por Radiación por sus consejos en la preparación de láminas delgadas.

A Marta Granovsky por sus sugerencias relacionadas a los tratamientos térmicos, a don Julio Papalia por el sellado de los tubos y a Daniel Goicochea por efectuar dichos tratamientos.

A Sergio Aricó y a Rubén González por abrirme las puertas en las Transformaciones de Fase.

A todo el personal de la Gerencia Materiales, tanto administrativos como técnicos y profesionales, que me ayudaron con sus conocimientos de diversas maneras, especialmente a la gente de Metalografía, Ricardo Montero, Ramón Castillo y Guillermo Arnaldo por su asesoría en la preparación de muestras; a Mónica Barrientos, Marta Longarela y Paula Astone por gestionar con eficiencia mis papeles de renovación de beca.

A Alicia Patragalli, Cristian Oubiña y Daniel Vega, del Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Gerencia Investigación y Aplicaciones de CNEA, por realizar los ensayos XRD y su asesoramiento en la interpretación de los difractogramas.

A mis amigos del gran grupo Los Materialistas, mis padres, hermanos y familiares, que a lo largo de todos estos años me alentaron y dieron fuerzas para llegar a la meta.

Y para terminar, quiero agradecer a las personas más importantes de mi vida, a quienes se han convertido en mi real fuerza impulsora, mis tesoros Guillermo y Agustina, gracias por iluminar mis días con tanto amor.

RESUMEN

En los años setenta, los laboratorios Chalk River de Canadá iniciaron la investigación de aleaciones de circonio de alta resistencia para tubos de presión. El programa culminó con el desarrollo de la aleación cuaternaria Excel ($\text{Zr-3.5Sn-0.8Nb-0.8Mo}$) de mayor resistencia a la tracción y al creep que la aleación Zr-2.5Nb .

El diseño de nuevos reactores CANDU-SCWR¹ de IV Generación requiere el uso de materiales de elevada resistencia debido a las mayores temperaturas y presiones que se alcanzarían en servicio y en ese sentido, la aleación Excel fue propuesta como material para los tubos de presión. Por tal motivo, en los últimos años se produjo una reactivación de su estudio, particularmente en los aspectos relacionados al fenómeno de Rotura Diferida inducida por Hidruros (RDIH).

En este trabajo se realizó la caracterización microestructural de muestras de un tubo de Excel en tres condiciones: as-received, hidruradas y tratadas térmicamente, fabricado por AECL²; mediante microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, de transmisión y microanálisis dispersivo en energía.

Los resultados muestran que la microestructura de la aleación consta principalmente de una fase αZr rica en Sn, y de fase βZr retenida con una alta concentración de Nb y Mo. Tanto la textura de los granos como su relación de orientación, son acordes a las presentes en tubos de presión. La abundante precipitación de hidruros observada, revela el importante efecto que tiene el hidrógeno en la microestructura, el cual además induciría la transformación $\alpha \rightarrow \beta$.

Los tratamientos térmicos realizados en el material a temperaturas inferiores a 500°C , durante su fabricación y en etapas posteriores, permitieron corroborar el carácter metaestable de la fase βZr , mediante la formación de partículas ω con dos morfologías distintas y de una fase β en un estado enriquecido. El nivel de enriquecimiento de la fase β estaría directamente relacionado a la velocidad con que se lleva a cabo la descomposición, la cual no sólo depende de las condiciones del tratamiento (tiempo y temperatura) sino además de la morfología de los filamentos βZr iniciales.

La información brindada en este estudio sobre la microestructura de la aleación Excel en diferentes condiciones, es de importancia pues no figura en otras publicaciones y permitirá evaluar la factibilidad de la aleación como material para tubos de presión en reactores CANDU de IV generación.

Palabras clave: aleaciones Zr-Sn-Nb-Mo, microestructura, hidruros de Zr, siliciuros de Zr.

¹ CANDU-SCWR: CANAdian Deuterium Uranium - Super Critical Water Reactors

² AECL: Atomic Energy of Canada Limited

ABSTRACT

In the seventies, Chalk River Laboratories of Canada started studying high strength zirconium alloys for pressure tubes. The program culminated with the development of a quaternary alloy called Excel (Zr-3.5Sn-0.8Nb-0.8Mo), stronger and more creep resistant than Zr-2.5Nb.

The design of Generation IV CANDU-SCWR¹ reactors requires the use of high strength materials due to the higher temperatures and pressures than could be reached in service. In that sense, Excel alloy was proposed as material for pressure tubes. Therefore, in the recent years there was a revival of its study, particularly in aspects related to the Delayed Hydride Cracking (DHC) phenomenon.

In this work the microstructural characterization of samples from an Excel tube manufactured by AECL², was performed under three conditions: as-received, hydrided and heat treated. Techniques of optical microscopy, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy and energy dispersive spectroscopy were used to that purpose.

Results show that the microstructure of the alloy consists primarily of a Sn rich α Zr phase, and a retained β Zr phase with a high concentration of Nb and Mo. Both texture of grains and the orientation relationships are in agreement with those found in pressure tubes. The abundant precipitation of hydrides observed, reveals the important effect of hydrogen on the microstructure, which also could induce the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation.

Heat treatments performed on the material at temperatures below 500°C, during manufacture and in subsequent stages, allow corroborating the β Zr phase metastable behavior, by forming ω particles with two different morphologies and a β enriched state. The β phase enrichment level would be directly related to the decomposition rate, which not only depends on the treatment conditions (time and temperature) but also on the morphology of initial β Zr filaments.

The information provided on this study of Excel alloy microstructure under different conditions is important because it is not available in other publications and it will assess the feasibility of the alloy as material for CANDU Generation IV pressure tubes.

Keywords: Zr-Sn-Nb-Mo alloy, microstructure, Zr hydrides, Zr silicides.

¹ CANDU-SCWR: CANadian Deuterium Uranium - Super Critical Water Reactors

² AECL: Atomic Energy of Canada Limited

INDICE

1	INTRODUCCION	1
1.1	Reactores CANDU	1
1.2	La aleación Zr-2.5Nb para tubos de presión – Fenómeno de RDIH	2
1.3	Fabricación y microestructura de tubos de presión	5
1.4	El sistema Zr-H	8
1.5	La aleación Excel (Zr-3.5Sn-0.8Nb-0.8Mo)	10
1.6	Objetivos	12
2	TECNICAS EXPERIMENTALES	13
2.1	Material de Estudio	13
2.2	Tratamientos Térmicos	15
2.3	Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido	16
2.3.1	Preparación de muestras metalográficas	16
2.3.2	Observación de hidruros	17
2.3.3	Medición de volumen de fases	17
2.4	Difracción de Rayos X	18
2.5	Microscopía Electrónica de Transmisión	19
2.5.1	Preparación de láminas delgadas	19
2.5.2	Microanálisis Dispersivo en Energía	21
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
3.1	Caracterización mediante Microscopía Óptica y de Barrido	22
3.1.1	Muestras hidruradas	22
3.1.2	Cuantificación de hidruros	27
3.1.3	Muestras tratadas térmicamente	29
3.1.4	Medición de volumen de fase β	30
3.2	Caracterización mediante Difracción de Rayos X	33
3.2.1	Muestras hidruradas	33
3.2.2	Muestras tratadas térmicamente	37
3.2.3	Resumen de resultados	40
3.3	Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y Microanálisis Dispersivo en Energía	41
3.3.1	Muestras as-received	41
3.3.2	Muestras hidruradas	52
3.3.3	Muestras tratadas térmicamente	62
	➤ Muestra tratada a 750°C durante 30 minutos	62
	➤ Muestra tratada a 500°C durante 168 horas	71
	➤ Muestra tratada a 400°C durante 360 horas	74

➤ Comparación con as-received	77
4 CONCLUSIONES	79
ANEXO I: Microscopio Electrónico de Transmisión	82
I.1 Sistema Óptico - Electrónico de un TEM	82
I.2 Modos de operación de un TEM	83
I.3 Difracción por un Area Selecta	86
I.4 Imágenes de Campo Claro y Campo Oscuro	87
I.5 Indexación de Diagramas de Difracción de electrones	89
ANEXO II: Observaciones TEM	92
II.1 Muestras as-received (Plano RC)	92
II.2 Muestras as-received (Plano RA)	95
II.3 Muestras 31 ppm de H (Plano RC)	96
II.4 Muestras 64 ppm de H (Plano RA)	97
II.5 Muestras 122 ppm de H (Plano RA)	98
II.6 Muestras tratadas a 750°C x 30 minutos	99
II.7 Muestras tratadas a 500°C x 168 horas	101
II.8 Muestras tratadas a 400°C x 360 horas	103
FUTURAS LINEAS DE TRABAJO	105
PUBLICACIONES	106
REFERENCIAS	107

1 INTRODUCCION

1.1 Reactores CANDU

La tecnología de reactores CANDU (CANada Deuterium Uranium) que utiliza agua pesada como moderador de neutrones y uranio natural como combustible, fue desarrollada en los años 60 por la empresa canadiense AECL (Atomic Energy of Canada Limited).

En Argentina, la Central Nuclear Embalse opera con un reactor de este tipo desde 1983, aportando 684 MW al Sistema Argentino de Interconexión.

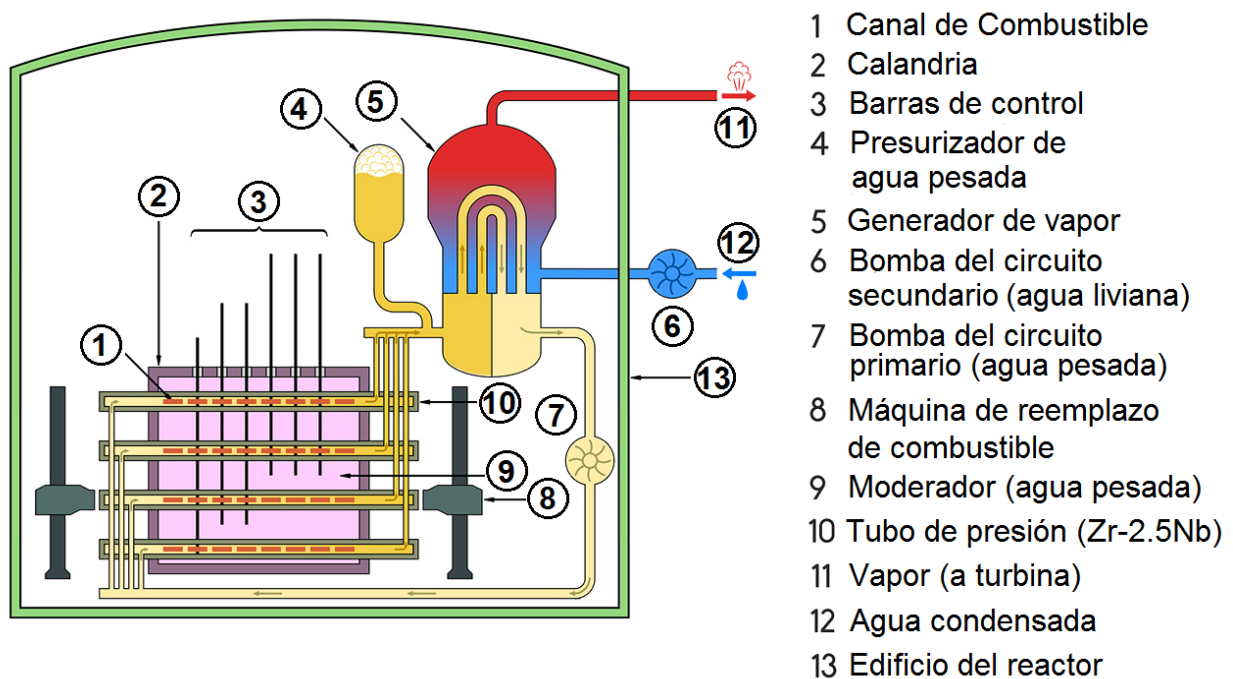


Figura 1.1 Esquema de un reactor tipo CANDU.

En la Figura 1.1 se presenta el esquema simplificado de un reactor CANDU y el detalle de sus partes principales. El núcleo es un tanque cilíndrico denominado calandria, dentro del cual circula como moderador de neutrones agua pesada (D_2O) a $70^\circ C$. La calandria se encuentra atravesada horizontalmente por 380 canales de combustible.

Cada canal de combustible contiene un tubo de presión de 6 m de largo, 104 mm de diámetro y 4.2 mm de espesor de pared [1]. El esquema del interior de un canal combustible se muestra en la Figura 1.2.

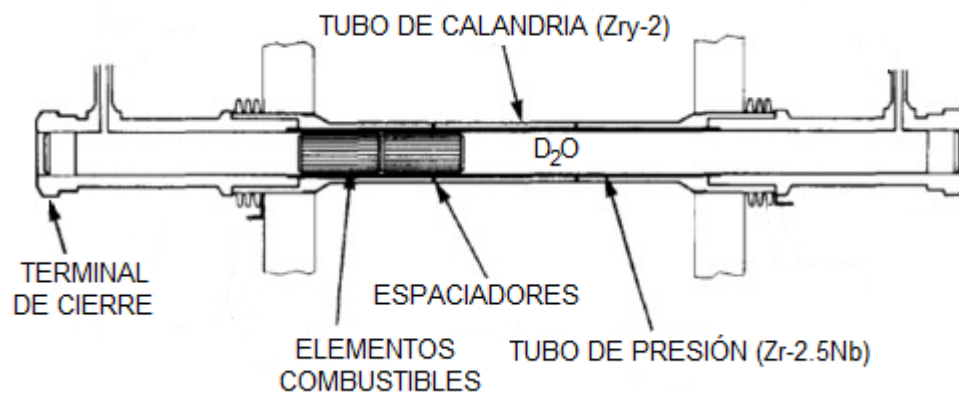


Figura 1.2 Canal combustible de un reactor tipo CANDU.

Los tubos de presión alojan los elementos combustibles dentro de los cuales se encuentran las pastillas de UO_2 natural. El agua pesada presurizada que circula a través de los tubos de presión actúa como moderador de neutrones y es el fluido que transporta el calor generado por las reacciones de fisión hacia el generador de vapor a través del circuito primario. La presión y temperatura de entrada del moderador son de aproximadamente 10 MPa y 250°C, mientras que la temperatura de salida varía entre 290° a 310°C [1].

El tubo de calandria rodea al tubo de presión concéntricamente y se encuentra separado del mismo por medio de anillos espaciadores y de un gas seco denominado anular, cuya función es aislar térmicamente el tubo de presión caliente (300°C) y el moderador frío (70°C).

1.2 La aleación Zr-2.5%Nb para tubos de presión - Fenómeno RDIH

Las aleaciones de circonio se utilizan en la fabricación de componentes de reactores, debido a la combinación de sus buenas propiedades mecánicas, tales como elevada resistencia mecánica y al creep, alta resistencia a la corrosión y baja sección eficaz de captura neutrónica. Ejemplos de aleaciones de Zr utilizadas en la industria se muestran en la Tabla 1.1 [2,3].

En particular, la aleación Zr-2.5%Nb fue desarrollada para tubos de presión de reactores tipo CANDU en el marco de programas de investigación rusos y canadienses que tenían como objetivo lograr un material más resistente que el Zircaloy-2, de manera de reducir el espesor de pared de tubo y mejorar la economía neutrónica dentro del núcleo del reactor [4].

Tabla 1.1 Composición típica de aleaciones de Zr (%peso) utilizadas en la industria nuclear [2,3]

Elementos	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-1Nb	Zr-2.5Nb	Excel
Sn	1,2-1,7	1,2-1,7	-	-	3,0-3,5
Fe	0,07-0,2	0,18-0,24	-	-	-
Cr	0,05-0,15	0,07-0,13	-	-	-
Ni	1,2-1,7	-	-	-	-
Nb	-	-	0,6-1,0	2,4-2,8	0,8-1,0
Mo	-	-		-	0,8-1,0
O (ppm)	1400	1400	900-1300	900-1300	800-1300
Balance	Zr + impurezas				

La experiencia operativa con tubos de presión de Zr-2.5Nb, en términos generales, fue muy buena. No obstante, se ha comprobado que uno de los factores que limitan su vida útil es el ingreso de hidrógeno o su isótopo deuterio [5]. Una alta concentración de hidrógeno, producido por la reacción de corrosión entre la aleación y el agua pesada (refrigerante) o absorbido del gas anular, puede aumentar la susceptibilidad del componente al mecanismo de degradación conocido como RDIH (Rotura Diferida Inducida por Hidruros) o DHC (Delayed Hydride Cracking).

Los tubos de presión contienen una pequeña cantidad de hidrógeno que es absorbida durante el proceso de fabricación. La muy baja solubilidad del hidrógeno en circonio a temperatura ambiente, ocasiona la precipitación de hidruros de circonio durante las paradas del reactor. Sin embargo, el aumento de la solubilidad del hidrógeno a la temperatura de operación y el ingreso de hidrógeno adicional por la reacción de corrosión, pueden producir la precipitación de hidruros mientras el reactor se encuentra operando [4].

Las bajas velocidades de enfriamiento alcanzadas durante las paradas del reactor propician la precipitación mayoritaria de hidruros tipo δ con una morfología de placas [6]. La textura cristalográfica desarrollada en los tubos de presión, con una alta fracción de granos α con sus normales de planos basales paralelas a la dirección circunferencial, permite que los hidruros δ sólo tengan dos orientaciones posibles, a lo largo de los planos circunferencial-axial y radial-axial, llamados hidruros circunferenciales y radiales respectivamente. Ver Figura 1.3. Previo al servicio, los hidruros que se forman son únicamente circunferenciales [7,8]. Sin embargo, debido al fenómeno de reorientación por tensión, pueden precipitarse hidruros radiales, normales a la tensión “hoop” [7,8], condición que aumenta significativamente la susceptibilidad a la falla [9].

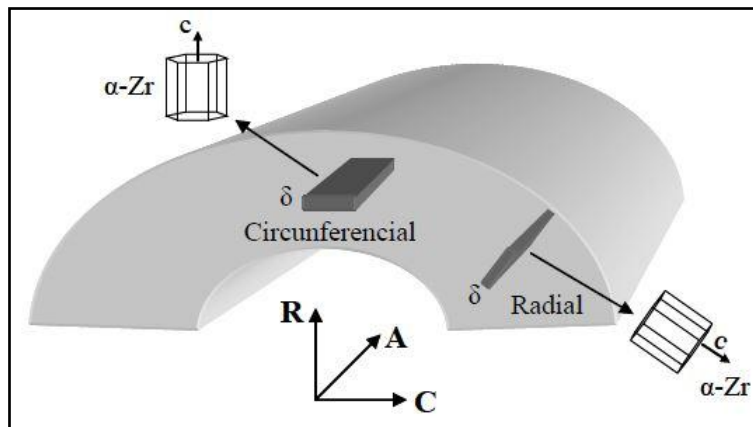


Figura 1.3 Orientación de hidruros δ en un tubo de presión. Direcciones: R (radial), C (circunferencial) y A (axial) [41].

El mecanismo de RDIH requiere la difusión del hidrógeno, impulsada por un gradiente de tensión y su acumulación en un concentrador de tensiones, como el extremo de una fisura [10, 11]. Cuando la concentración local de hidrógeno alcanza la solubilidad sólida terminal, se precipitan plaquetas de hidruros frágiles normales a la dirección de tensión. El crecimiento de los hidruros continúa hasta que alcanzan un tamaño crítico [12]. Si la tensión es suficientemente grande, el hidruro se fractura y se forma una fisura. Esta secuencia, se repite y ocasiona el avance de la fisura en una serie de pasos discretos, a través de la pared del tubo de presión. De aquí que, los parámetros importantes en la RDIH sean la presencia de entallas o defectos superficiales, la concentración de hidrógeno y las tensiones aplicadas [4].

Como ejemplos de accidentes producidos por RDIH, pueden citarse a los ocurridos en los tubos de presión de los reactores 3 y 4 de la Central Nuclear Pickering (Canadá) entre 1974 y 1975 [10]. En esa oportunidad, se encontró que todas las fisuras se habían iniciado en la superficie interna de los tubos, en las zonas donde fueron rolados a las terminales de cierre. Por un procedimiento incorrecto, en esas posiciones se introdujeron altas tensiones residuales que derivaron en RDIH cuando los reactores fueron parados y enfriados. Las fisuras se propagaron a través de la pared del tubo y las pérdidas se detectaron en el sistema anular.

1.3 Fabricación y microestructura de tubos de presión

En la Figura 1.4 se presenta el diagrama de equilibrio Zr-Nb [13] a los efectos de interpretar la microestructura resultante luego de cada etapa en la fabricación. A temperatura ambiente el circonio se encuentra en fase α . Sus granos tienen una estructura cristalina hexagonal que les confiere propiedades anisotrópicas. Por encima de los 863°C, la fase α se transforma a β , de estructura cúbica centrada en el cuerpo con propiedades isotrópicas. El Nb estabiliza la fase β y tiene una muy baja solubilidad en la fase α de modo que la microestructura de equilibrio del Zr-2.5Nb a temperatura ambiente consiste en granos α con aproximadamente un 0,2 % en peso de Nb y fase β con un 95% de Nb.

En el proceso de fabricación [4], esquematizado en la Figura 1.5, los tochos huecos son precalentados a 815°C y extrudados en tubos. La microestructura de los tochos previa a la extrusión consiste en un 70% de granos α pequeños y esféricos en una matriz de granos β [14]. La extrusión alarga y adelgaza los granos α además de orientarlos, de forma tal que la mayoría de las normales de planos basales se disponen aproximadamente paralelas a la dirección circunferencial del tubo [15].

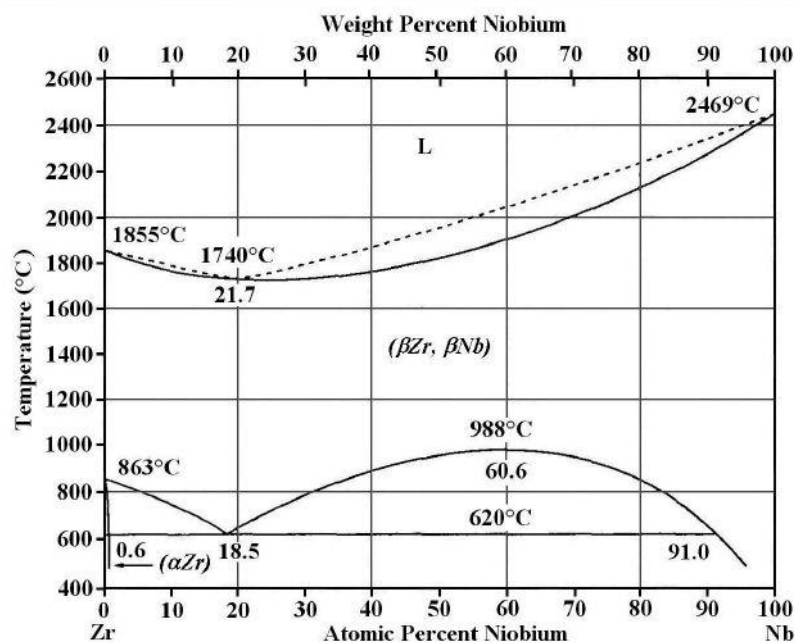


Figura 1.4 Diagrama de equilibrio del sistema Zr-Nb [13].

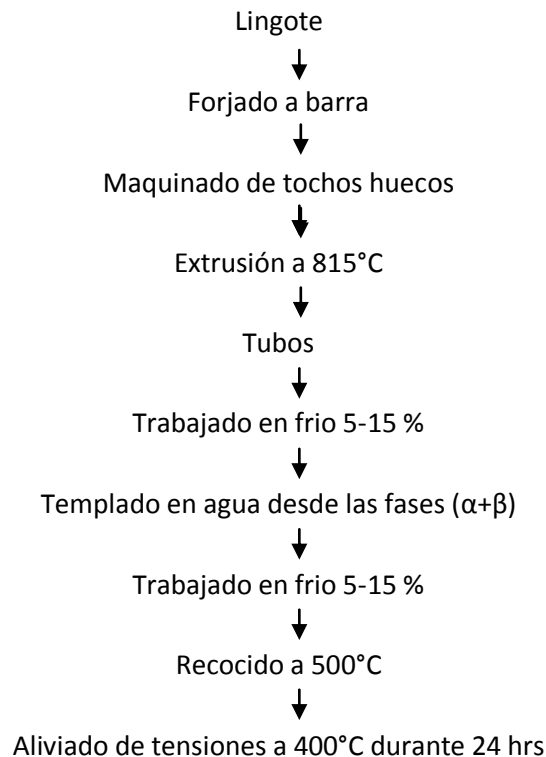


Figura 1.5 Proceso de fabricación de tubos de presión Zr-2.5Nb para reactor CANDU [4]

Los tubos extrudados posteriormente son enfriados al aire y gran parte de la fase β se transforma a fase α creciendo en los granos α existentes. De esta forma la fase β retenida se enriquece más en Nb. La microestructura de los tubos extrudados luego del enfriamiento consiste en granos α delgados, planos y alargados con un contenido de 0,6% en Nb, separados por una capa delgada de fase β retenida que tiene un 20% en peso de Nb [16]. Las etapas de trabajado en frío alargan más los granos α e introducen dislocaciones que fortalecen el tubo.

Los granos α contienen una cantidad de Nb superior a la del equilibrio y su calentamiento posterior por debajo de la temperatura eutectoide (620°C), produce pequeños precipitados de β Nb. A su vez, la fase metaestable β (β Zr) evoluciona a las fases de equilibrio α y β Nb, esta última con un 95% en peso de Nb. El enriquecimiento de la fase β ocurre a través de formación de partículas ω empobrecidas en elementos betágenos [17], según las siguientes reacciones [16]:



Combinando (1), (2) y (3) resulta:



Donde β contiene un 20% en peso de Nb y βr presenta un estado más enriquecido.

El tratamiento final a 400°C, que propicia la descomposición de los filamentos βZr metaestables, además produce un óxido uniforme sobre los tubos, necesario para prevenir el desgaste cuando se rolan en los accesorios terminales y también alivia las tensiones residuales, reduciendo la densidad de dislocaciones [4].

La textura cristalográfica, expresada en términos de las fracciones resueltas de polos basales en la dirección radial (F_R), transversal (F_T) y longitudinal (F_L), junto al espesor de grano típico de un tubo de presión, se muestran en la Tabla 1.2 [18].

Tabla 1.2 Fracciones resueltas de polos basales en las tres direcciones de un tubo de presión Zr-2.5Nb

Parámetro	Front	Back
FR	0,298 ± 0,025	0,350 ± 0,029
FT	0,642 ± 0,031	0,605 ± 0,032
FL	0,057 ± 0,017	0,05 ± 0,05
Espesor de grano (μm)	0,45 ± 0,08	0,34 ± 0,06

1.4 El sistema Zr-H

El diagrama clásico Zr-H revisado por Zuzek y colaboradores [19] se muestra en la Figura 1.6. Las transformaciones de fase dependen de la concentración de hidrógeno (H), temperatura y velocidad de enfriamiento. En casi todas las fases los átomos de H ocupan los sitios tetraédricos en preferencia a los octaédricos. Se presentan las siguientes fases:

- α Zr: aleación intersticial aleatoria de H en la estructura hexagonal compacta (hcp) del circonio. La fase α Zr es estable hasta los 863°C y para una concentración máxima del 5,9% at. H, correspondiente a la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$.
- β Zr: aleación intersticial aleatoria de H en la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) del circonio. β Zr existe por encima de los 550°C y para concentraciones de H de hasta al menos 55% at. de H. β Zr sufre una transformación eutectoide a 550°C y $37,5 \pm 6,0\%$ at. H.
En la estructura bcc, la ubicación de los H no se conoce con certeza. Con 2 átomos de Zr por celda unitaria, presenta 12 intersticios tetraédricos y 6 octaédricos disponibles para los H.
- Hidruro δ ($\text{ZrH}_{1.5-1.7}$): Fase Zr-H de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) existe para concentraciones de H entre 56,7 y 66% at. de H, a temperaturas por encima de 0°C. La fase δ presenta una estructura cristalina tipo CaF_2 (fluorita) con los deuterios (D), isótopos del H, localizados en los intersticios tetraédricos (hasta los 650°C). La celda unitaria presenta 4 átomos de Zr. Los H se ubican en los 8 sitios disponibles a ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) y en sus posiciones equivalentes.
- Hidruro ϵ (ZrH_2): con una estructura tetragonal centrada en las caras (fct) existe a temperaturas por encima de 0°C y para concentraciones de H superiores a 63% at.
- Hidruro γ (ZrH): de estructura tetragonal centrada en las caras (fct), presenta un campo de fase muy estrecho a 50% at. de H y se forma en una reacción peritectoide: $\gamma \leftrightarrow (\alpha + \delta)$. Los D se ubican en los sitios tetraédricos en planos alternados (110). Esta ocupación ordenada de la mitad de los sitios tetraédricos disponibles conduce a una composición del 50% at. de H.
- Fase ω : de estructura hcp, se forma a muy altas presiones de H_2 , por encima de los 4 GPa y a temperatura ambiente. El diagrama Zr-H para altas concentraciones de H y una presión de 6 GPa puede consultarse en [19].

Recientemente se ha reportado la existencia de un cuarto tipo de hidruro denominado ζ - $\text{ZrH}_{0.5}$ que cumple un rol importante en la reorientación de hidruros bajo tensión [20].

En la Tabla 1.3 se presentan los datos cristalográficos de las fases del circonio y sus hidruros.

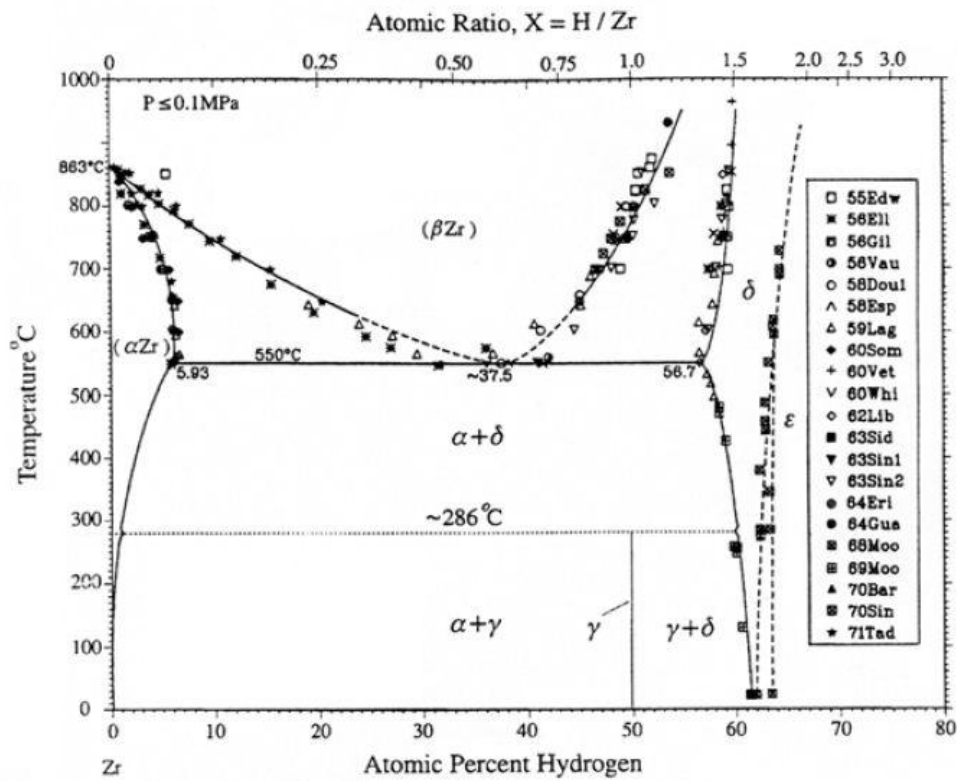


Figura 1.6 Diagrama de fases Zr-H [19]

Tabla 1.3 Datos cristalográficos de las fases del Zr e hidruros

Fase	Estructura	Composición % at. de H	Símbolo de Pearson	Grupo Espacial	Parámetros de red (nm)		Referencia
					a	c	
αZr	hcp	0	hP2	$P6_3/mmc$	0,32331	0,51491	[21]
βZr	bcc	0	cI2	$Im\bar{3}m$	0,35685	-	[22]
βNb	bcc	0	cI2	$Im\bar{3}m$	0,3303	-	[23]
ωZr	hcp	0	hP3	$P6/mmm$	0,5039	0,3136	[19]
δ	fcc	63,0	cF12	$Fm\bar{3}m$	0,47783	-	[19]
ϵ	fct	65,5	tP12	$I4/mmm$	0,49689	0,44497	[19]
γ	fct	50,0	hP8	$P4_2/n$	0,4592	0,4970	[19]
ω	hcp	49,0	hP6	$P6/mmm$	0,5034	0,3124	[19]
ζ	hcp	-	-	$P3m1$	0,33	1,029	[20]

1.5 La aleación Excel (Zr-3.5Sn-0.8Nb-0.8Mo)

En la operación del reactor, los tubos de presión sufren cambios en sus dimensiones debido a los efectos de la temperatura, tensiones y flujo neutrónico. Su vida útil se ve afectada fundamentalmente por la expansión diametral, el pandeo, el alargamiento y consecuente adelgazamiento de pared [1,24]. Los mecanismos que contribuyen a los cambios dimensionales son: crecimiento por irradiación, creep térmico y creep por irradiación [25]. Dichas características motivaron la búsqueda de materiales con mayor estabilidad dimensional en servicio, manteniendo la resistencia y economía neutrónica de las aleaciones Zr-Nb.

Los programas de investigación de aleaciones cuaternarias para tubos de presión se iniciaron en los años setenta en los laboratorios Chalk River de la empresa canadiense AECL (Atomic Energy of Canada Limited) [26]. Los ensayos realizados demostraron que las aleaciones Zr-Sn-Nb-Mo presentan elevada resistencia a la tracción [25] además de un buen comportamiento frente al creep y a la corrosión [27]. Estas propiedades pueden atribuirse al efecto endurecedor del Sn por solución sólida en la fase α y del Nb junto al Mo por posible precipitación en la fase β [26].

En particular, los tubos de presión fabricados con la aleación denominada Excel (Zr-3.5Sn-0.8Nb-0.8Mo) mostraron una mayor resistencia mecánica que el Zr-2.5Nb en cualquier condición metalúrgica equivalente, Tabla 1.4, verificándose además una menor deformación por creep bajo irradiación, Tabla 1.5 [28].

En la Tabla 1.6 se presenta la textura cristalográfica de ambas aleaciones determinada por rayos X [28]. De los valores puede apreciarse que la mayoría de los granos α están orientados con sus normales de planos basales cercanas a la dirección transversal.

Tabla 1.4 Propiedades mecánicas de Zr-2.5Nb y Excel a 575 K [28]

Aleación	Condición	Tensión de Fluencia (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)
Zr-2.5Nb	Recocido ¹	207	280	30
Excel	Recocido ¹	338	460	20
Zr-2.5Nb	Trabajo en frío 20%	365	406	11
Excel	Trabajo en frío 20%	517	579	11
Zr-2.5Nb	Tratado térmicamente ²	579	644	15
Excel	Tratado térmicamente ²	620	860	5

¹Recocido a 1023K por 30 min y a 675K durante 24 h. ²Templado desde 1123K, trabajado en frío 10% y recocido a 773K.

Tabla 1.5 Velocidades de creep relativas en tubos de Excel y Zr-2.5Nb [28]

Aleación	Velocidad de creep ² ($\text{h}^{-1} \times 10^7$)	
	Excel	Zr-2.5Nb
Trabajo en frio 5%	1,6	1,8
Trabajo en frio 25%	1,6	2,7
Tratado térmicamente ¹	2,2	2,9

¹Templado desde 1123 K, trabajado en frio 10% y recocido a 773K. ²Luego de 4000 h a 570K a 100 MPa de tensión y un flujo neutrónico de $2 \times 10^{17} \text{ n / m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($E > 1 \text{ MeV}$).

Tabla 1.6 Fracciones resultas de polos basales en tubos de presión de Excel y Zr-2.5Nb [28]

Aleación	Dirección Radial	Dirección Transversal	Dirección Longitudinal
Excel	0,26	0,65	0,09
Zr-2.5Nb	0,32	0,62	0,06

Los ensayos comparativos realizados en ambas aleaciones demostraron las siguientes ventajas del material Excel frente a Zr-2.5Nb [5,29]:

- (a) Mayor resistencia a la tracción en cualquier condición metalúrgica equivalente.
- (b) En la misma condición metalúrgica, el creep en reactor es probablemente la mitad.
- (c) La resistencia a la corrosión bajo condiciones oxidantes es superior.
- (d) Los hidruros son menos susceptibles a la reorientación por tensión.

El diseño de reactores de IV generación como el CANDU-SCWR (CANDU-Super Critical Water Cooled Reactor), plantea el uso de agua pesada como moderador, al igual que los CANDU actuales, pero como refrigerante se utilizaría agua liviana a presiones supercríticas, de manera de aumentar la eficiencia térmica del reactor [30,31]. Las altas temperaturas y presiones de operación que se alcanzarían, requieren de materiales de alta resistencia a la tracción y al creep. Por tal motivo, se ha considerado a la aleación Excel como candidata para los tubos de presión, debido a que cumple con mencionadas propiedades y su estudio se ha reactivado en los últimos años [32-36].

Se determinó que los tubos de Excel recocidos a 750°C durante 30 minutos, antes del tratamiento de aliviado de tensiones, presentan la mejor combinación de propiedades con una resistencia a la tracción de 500 MPa a 575 K, acorde a la especificación para tubos de presión CANDU, y una mayor estabilidad dimensional en reactor [28,37]. En ese sentido, Ponzoni [38] mediante el estudio de la solubilidad del H y de los parámetros implicados en la RDIH, en tres condiciones metalúrgicas diferentes de Excel, llegó a la conclusión que el mejor comportamiento frente la RDIH se presentaba en el material tratado a 750°C por media hora y enfriado en horno, en concordancia a lo reportado por otros autores [28,37].

En casi todos los aspectos referidos al fenómeno de RDIH, el Excel supera al Zr-2.5Nb, presentando una mayor resistencia a la iniciación de fisuras [5] y una velocidad de absorción de H similar [28]. Sin embargo, se observó que luego de formarse una fisura, su propagación es mucho más rápida, lo cual conduce a un lapso de tiempo corto entre su detección y posterior crecimiento hacia una longitud inestable [5,39]. Esto significa que si bien es más difícil que ocurra el fenómeno RDIH en la aleación Excel, una vez iniciado se desarrolla a una velocidad muy superior a la medida en Zr-2.5Nb. La velocidad de propagación de fisura es un parámetro importante a considerar a la hora de aplicar el criterio LBB “Leak Before Break”, relacionado a la seguridad de los tubos de presión CANDU [40].

Los estudios realizados sobre los cambios microestructurales que se presentan en la aleación Excel por efecto del hidrógeno y los tratamientos térmicos son limitados. Más precisamente, se desconoce cómo se ve afectada la morfología y composición química de las fases. En ese sentido, la aplicación de técnicas de microscopía electrónica de transmisión no sólo permite la observación directa de los granos y realizar mediciones in situ, sino que además brinda información sobre la estructura cristalina y composición química de las fases.

1.6 Objetivos

La información publicada a la fecha sobre la microestructura (fases, precipitados e inclusiones) presente en los tubos de Excel fabricados por AECL en 1978 es escasa. Más aún, se desconocen las características cristalográficas y morfológicas de los hidruros formados cuando el material es sometido a carga gaseosa de hidrógeno. El estudio de sus fases, morfología, composición química, textura, entre otros, es de gran interés, pues se sabe que el comportamiento de los tubos de presión en servicio depende fuertemente de estos parámetros.

Por tal motivo, el siguiente trabajo tiene como objetivos realizar la caracterización microestructural de muestras de Excel en tres condiciones: as-received, hidruradas y tratadas térmicamente. Para ello, se aplicarán técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía óptica, electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM) y microanálisis dispersivo en energía (EDS).

Los resultados obtenidos son de importancia pues aportan al conocimiento general de la aleación Excel y permitirán evaluar su potencial uso en reactores CANDU de IV Generación.

2 TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Material de Estudio

La caracterización de la aleación Excel se realizó a partir de probetas hidruradas del tipo CCT (Compact Curve Toughness) ensayadas por la División Hidrógeno en Materiales (DHM) del CAC CNEA. Las mismas fueron maquinadas a partir de un tubo de presión fabricado por la empresa canadiense AECL. En la Figura 2.1 se presenta el esquema de una probeta [41].

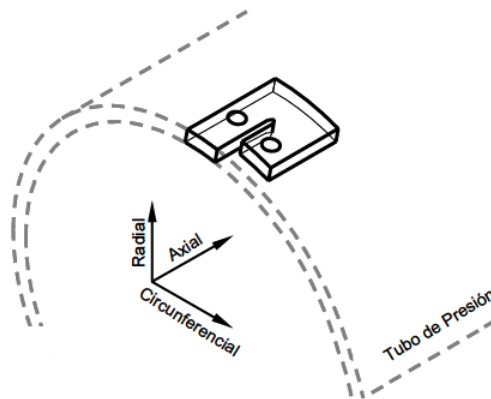


Figura 2.1 Probeta tipo CCT de la que se extrajeron las muestras para este trabajo [41].

La ruta de fabricación, como se muestra en la Figura 2.2, incluyó una etapa de extrusión a 860°C seguida por un trabajado en frío al 5% y un tratamiento térmico final a 400°C para aliviar las tensiones residuales internas.

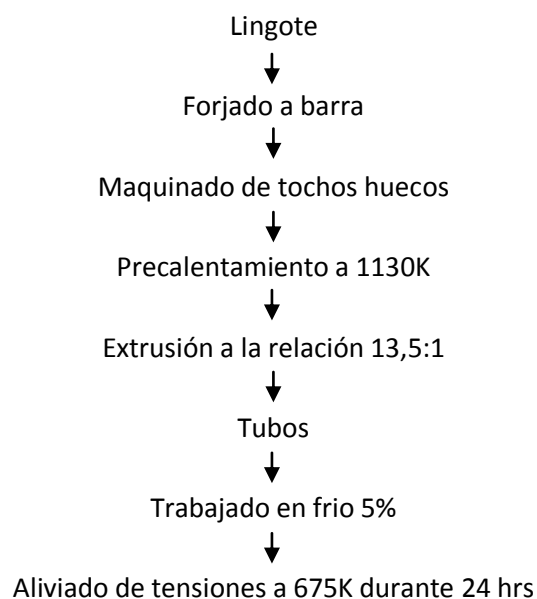


Figura 2.2 Ruta de Fabricación del tubo de presión de Excel [29]

La composición química del tubo de presión analizado se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición química del tubo de Excel estudiado [29]

Tubo N°	Sn (%p/p)	Mo (%p/p)	Nb (%p/p)	O (ppm)	H (ppm)	Zr
254 F	3,38	0,78	0,82	1118	54	Balance
254 B	3,47	0,81	0,80	1115	38	Balance

Se analizaron tanto los planos Radial-Circunferencial (R-C) como los Radial-Axial (R-A), tal como los mostrados esquemáticamente en la Figura 2.3.

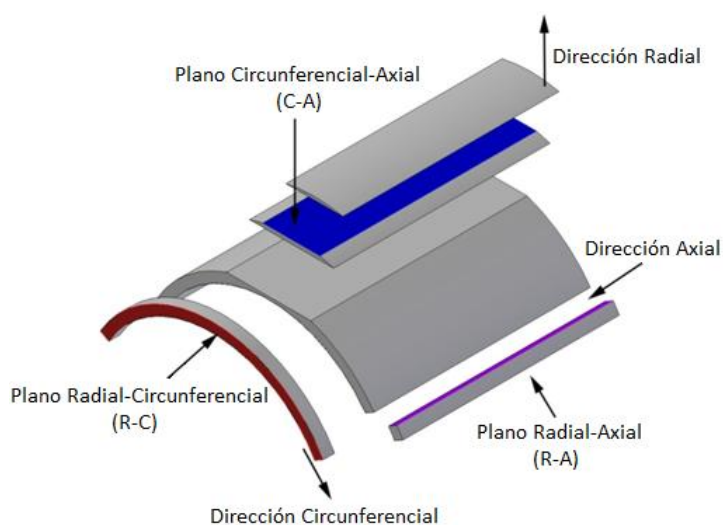


Figura 2.3 Planos de un tubo de presión

Las muestras que fueron hidruradas y sometidas a un tratamiento térmico de homogeneización a 400°C durante 24 horas se llamarán en el desarrollo de este trabajo “Muestras hidruradas”. Las mismas se listan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Muestras hidruradas

Muestra	Plano	Carga de H (ppm)
M11a	R-C	0
M11b	R-A	0
M8a	R-C	29
M8b	R-A	29
M10a	R-C	31
M10b	R-A	31
M3a	R-C	62
M3b	R-A	62
M12a	R-C	64
M12b	R-A	64
M14a	R-C	122
M14b	R-A	122

El término “carga de H” se refiere a las ppm de hidrógeno que fueron adicionadas en las probetas CCT durante el proceso de carga gaseosa, efectuado por la DHM.

Las muestras denominadas “as-received” fueron extraídas de una rodaja del tubo de presión original y se listan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Muestras as-received

Muestra	Plano	Carga de H (ppm)
As-received	R-C	0
As-received	R-A	0

2.2 Tratamientos Térmicos

Se analizaron un total de tres muestras tratadas térmicamente (TT) de Excel, dos de las cuales estaban hidruradas y fueron provistas por la DHM.

Para realizar el tratamiento térmico de la muestra restante, se cortó una sección del tubo de presión as-received de Excel. La muestra se pulió mínimamente con papel abrasivo 600 para desprender los óxidos superficiales y se sumergió en acetona dentro de un equipo de ultrasonido, de manera de eliminar todo resto de suciedad. Luego se lavó con alcohol, se secó y se reservó en una cápsula de vidrio. El mismo procedimiento de limpieza se realizó con la lámina de tantalio, que con ayuda de unas pinzas fue utilizada para envolver la muestra formando una especie de paquete. De esta forma se disminuye la oxidación y se evita el contacto con las paredes internas del tubo de cuarzo.

El paquete se introdujo en un tubo de cuarzo limpio y se selló en una atmósfera inerte de Argón (Ar) a una presión determinada.

La presión interna alcanzada a la temperatura de tratamiento (T_f) debe igualar a la atmosférica (P_f) para evitar deformaciones en el tubo. Considerando que el Ar tiene un comportamiento ideal ($V=cte$), por la Ley de Gay-Lussac la presión del gas (P) a temperatura ambiente (T_{amb}) se calcula como:

$$P [atm] = \frac{T_{amb} [K]}{T_f [K]} \cdot P_f [atm]$$

Siendo $T_f [K]$ la temperatura del tratamiento térmico que se consideró igual a 1273 K.

Luego de finalizado el tratamiento, el tubo se mantuvo en el horno apagado de manera de lograr una velocidad de enfriamiento lenta, similar a la que fueron sometidas las muestras provenientes de DHM.

En la Tabla 2.4 se presenta el listado de las muestras TT, junto a su contenido de hidrógeno (H) total, temperatura y tiempo de tratamiento. El contenido de H total corresponde a la

suma del H inicial que presenta el tubo de presión, Tabla 2.1, más el H incorporado durante la carga gaseosa.

Tabla 2.4 Muestras tratadas térmicamente (TT)

Muestra	Plano	Contenido H (ppm)	Temperatura (°C)	Tiempo
M15a	R-C	113	750	30 min
M15b	R-A	113	750	30 min
M16a	R-C	98	500	168 h
M16b	R-A	98	500	168 h
As-received	R-C	28	400	360 h
As-received	R-A	28	400	360 h

2.3 Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido

La caracterización microestructural de la aleación Excel se realizó en primera instancia mediante Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido (SEM). Para ello, se utilizó un microscopio óptico Olympus BX-60M con cámara CCD NOVA D3-01, mientras que las observaciones SEM se realizaron en un equipo FEI QUANTA 200, perteneciente a la Gerencia Materiales del CAC CNEA.

Se utilizó el modo de electrones secundarios, un voltaje de aceleración de 25 kV y una distancia de trabajo comprendida entre 8 y 14 mm. El análisis de las imágenes SEM obtenidas se efectuó con el software Scandium [42].

2.3.1 Preparación de muestras metalográficas

Las probetas hidruradas se cortaron en secciones transversales (planos radial-circunferencial RC) y longitudinales (planos radial-axial RA) con una cortadora de disco. Luego las secciones cortadas fueron incluidas en resina y pulidas con papeles abrasivos de granulometría decreciente (220 a 600). Finalmente fueron atacadas químicamente con una solución ácida para revelar la microestructura o los hidruros. La composición química de las soluciones usadas y los tiempos de ataque se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Composición química de los reactivos de ataque

Tipo de reactivo	Composición Química (%v)	Tiempo de ataque
Para revelar microestructura	48% Agua destilada 48% Acido Nítrico 4% Acido Fluorhídrico	90 a 120 segundos
Para revelar hidruros	48% Acido Láctico 48% Acido Nítrico 4% Acido Fluorhídrico	90 a 120 segundos

Las muestras seleccionadas para analizar en el SEM fueron metalizadas con oro para lograr una buena conducción de electrones y evitar los efectos de carga durante la adquisición de las imágenes.

2.3.2 Observación de hidruros

Para iniciar el estudio de las muestras hidruradas de Excel, se observó mediante microscopía óptica la morfología de las fases prestando especial interés a la distribución y orientación de los hidruros.

Siguiendo la Instrucción de Control FAE [43], se obtuvieron mediciones de la cantidad y longitud de los hidruros, a partir de micrografías SEM a 800X de magnificación. Este análisis se realizó a los efectos de evaluar la posible relación existente entre contenido de H en las muestras y su tamaño de hidruros.

Las muestras seleccionadas para medir, fueron los planos RC y RA con 0, 29 y 62 ppm de carga de hidrógeno. Para el análisis se utilizó el programa ITEM TEM Imaging Platform [44].

2.3.3 Medición de volumen de fases

Se determinó la fracción en volumen de la fase βZr en muestras as-received y con tratamientos térmicos siguiendo el procedimiento especificado en la Norma ASTM E 562-02 [45], a partir de micrografías SEM.

Este método normalizado para la determinación de la fracción en volumen mediante conteo manual de puntos fue utilizado por Sattari [32] para medir porcentajes de βZr en muestras de Excel tratadas térmicamente.

El procedimiento se explica en los siguientes pasos:

1. Selección de una grilla con una disposición regular de puntos. Se trabajó con las herramientas de análisis de imagen del programa ITEM [44], seleccionando una cuadrícula de 100 ($P_T = 100$) y de 323 ($P_T = 323$) puntos. El número total de puntos en la grilla (P_T) se determinó a partir de la Tabla 2 de la Norma [45].
2. La grilla elegida se superpuso sobre las micrografías SEM obtenidas de las muestras de Excel y se contabilizó el número de puntos que caían dentro de la fase de interés (βZr). El número total de imágenes o campos contados (n) se determinó a partir de la Tabla 3 de la Norma, fijando una precisión relativa (% RA) del 10% y una fracción en volumen porcentual del constituyente o fase (V_V) de 10 y 20%. La magnificación de las micrografías se seleccionó siguiendo las pautas de la sección 9.3 de la Norma.
3. El conteo de los puntos para cada uno de los campos i (P_i) se realizó siguiendo las instrucciones del inciso 9.4 de la Norma. Luego se calculó el porcentaje de puntos del constituyente observado en la campo i ($P_p(i)$) con la siguiente relación:

$$P_p(i) = \frac{P_i}{P_T} \times 100$$

4. A continuación se determinó el promedio aritmético ($\bar{P}_p$) de $P_p(i)$ con la ecuación:

$$\bar{P}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_p(i)$$

Este número promedio de puntos expresado como un porcentaje del número total de puntos en la grilla (P_T) es una estimación estadística de la fracción en volumen del constituyente microestructural de interés.

5. Finalmente se calcularon la desviación estándar (s) y el intervalo de confianza (95% CI) con los valores de $P_p(i)$ y del multiplicador t (factor relacionado al número de campos analizados) extraído de la Tabla 1 de la Norma. Las ecuaciones que se aplicaron fueron las siguientes:

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [P_p(i) - \bar{P}_p]^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 95\% \text{ CI} = \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

6. La fracción en volumen de la fase de interés (V_V) expresada como porcentaje está dada por:

$$V_V = \bar{P}_p \pm 95\% \text{ CI}$$

Teniendo las fracciones en volumen de la fase βZr en el estado as-received ($\%V_{AR}$) y luego de los tratamientos térmicos ($\%V_{TT}$) es posible estimar cuanta fase βZr se transformó o descompuso durante el tratamiento térmico, como un porcentaje de descomposición ($\%D_{TT}$) según la siguiente expresión:

$$\% D_{TT} = \frac{\% V_{AR} - \% V_{TT}}{\% V_{AR}} \times 100$$

2.4 Difracción de Rayos X

Los ensayos de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro Panalytical modelo Empyrean con detector PIXCEL3D, perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento Física de la Materia Condensada de la Gerencia Investigación y Aplicaciones CAC CNEA. Las mediciones se realizaron con generador operando a 40 kV, ánodo de cobre sin monocromador, tamaño de paso de 0,026 y un tiempo por paso de 250 y 600 segundos.

La preparación previa de las muestras incluyó el corte de las probetas en secciones de 3x4 mm y posterior pulido mecánico hasta papel 600 para obtener caras planas.

Se estudiaron los planos RC y RA de muestras masivas as-received, hidruradas (31, 64 y 122 ppm) y tratadas térmicamente.

El análisis de los difractogramas obtenidos así como el ajuste los parámetros de red, se realizaron con el programa PowderCell 2.4 [46]. Los parámetros de red surgidos del ajuste se expresaron en unidades de Angstrom (Å).

2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las muestras fueron analizadas en un equipo Philips CM200, perteneciente a la División Microscopia Electrónica y Difracción de la Gerencia Materiales. Se trabajó con un voltaje de aceleración de 160kV y una longitud de cámara de 840 mm, utilizando portamuestra de doble inclinación.

En el Anexo I se presenta una breve descripción del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Transmisión y de las técnicas de estudio utilizadas en este trabajo. También se explica el procedimiento de indexación de diagramas de difracción de electrones (DP) realizado con el programa JEMS [47].

2.5.1 Preparación de láminas delgadas

Para poder obtener información de los electrones dispersados por una muestra es necesario que la misma sea delgada. “Delgada” en microscopía de transmisión significa que sea transparente a los electrones y en general se requieren espesores menores a 100 nm.

Las láminas delgadas suelen ser discos de 3 mm de diámetro, cuya zona central es adelgazada por pulido electrolítico hasta alcanzar espesores manométricos. El procedimiento de preparación de los discos partiendo de secciones de probetas con diferentes contenidos de hidrógeno y tratadas térmicamente, se explica en los siguientes 2 pasos.

Paso 1: Corte de láminas gruesas y pulido mecánico

Se cortaron láminas de 1 a 2 mm de espesor de los planos RA y RC de las muestras de Excel con una cortadora de disco. Luego estas secciones fueron adheridas con pegamento cianoacrilato a un soporte metálico, comúnmente llamado tornillón, para facilitar el pulido mecánico con papeles esmeriles de granulometría decreciente (de 400 a 600). El pulido finaliza cuando se obtiene una lámina de 150 a 200 μm de espesor. Posteriormente se sumergió el soporte en acetona hasta lograr el desprendimiento total de las láminas.

Paso 2: Corte de discos y adelgazamiento electrolítico

Las láminas obtenidas en el paso anterior, se cortaron en discos de 3 mm de diámetro utilizando una perforadora o “punch” del inglés. La etapa final de la preparación de las muestras consiste en el adelgazamiento de los discos combinando la acción del pulido

electroquímico y de un doble chorro de electrolito, que impacta la zona central de ambas caras de los discos hasta lograr una perforación. La muestra resultante no presenta deformación y el agujero central tiene bordes transparentes a los electrones.

El potencial (voltaje) de pulido y por lo tanto la corriente de disolución, debe fijarse previamente pues depende de la composición química de la muestra, del electrolito y la temperatura de operación. Para ello el equipo traza una curva de Corriente vs Potencial de pulido para cada material en particular.

El valor de potencial óptimo se obtiene de la meseta de la curva, como se muestra en la Figura 2.4, y este potencial es fijado para realizar la siguiente etapa de adelgazamiento.

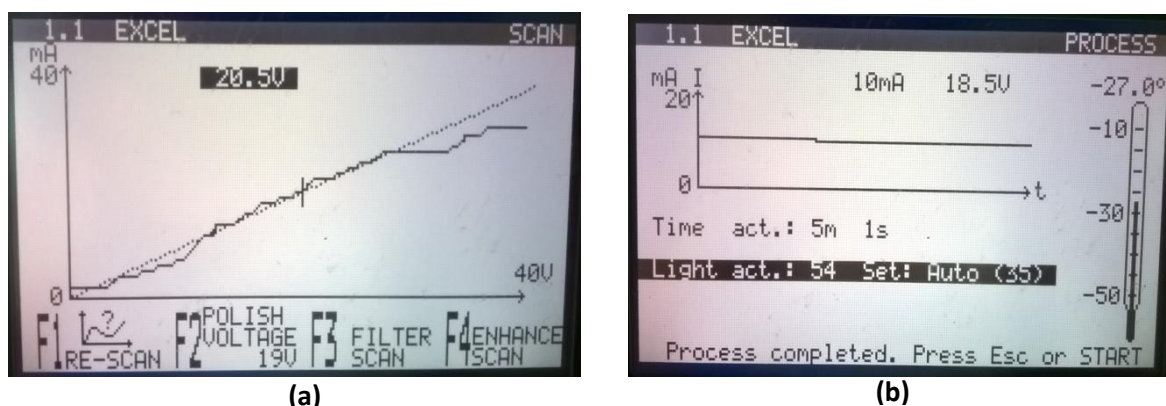


Figura 2.4 Capturas de pantalla del equipo de adelgazado electroquímico. (a) Curva Corriente vs Potencial para determinar el potencial de operación óptimo. (b) Curva trazada durante el proceso con las variables implicadas.

El electrolito utilizado para adelgazar los discos de Excel fue una solución de 90% etanol y 10% ácido perclórico a una temperatura de -30°C , en un equipo para pulido electrolítico de doble chorro Tenupol-5 de Struers.

Cuando se forma un agujero en el centro de la lámina, el ciclo de adelgazamiento se detiene, se extrae la lámina del portamuestra, se lava con alcohol, se la seca con papel absorbente y se la guarda en un desecador al vacío hasta su observación. En la Figura 2.5 puede observarse como queda una lámina delgada luego del adelgazamiento electrolítico. Notar que la zona que rodea el orificio central tiene un acabado tipo espejo.

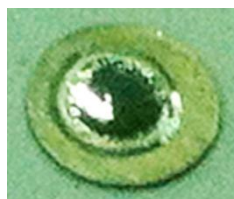


Figura 2.5 Lámina delgada TEM terminada.

2.5.2 Microanálisis dispersivo en energía

La interacción del material con electrones de alta energía causa la emisión de rayos X característicos, cuya energía depende de la naturaleza de los átomos que constituyen la muestra. El microanálisis de rayos X utiliza un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) para contar y clasificar los rayos X característicos de acuerdo a su nivel de energía. El resultado se presenta como un espectro con picos distintivos para los elementos presentes, con alturas proporcionales a su concentración [48].

El sistema EDS es un instrumento sofisticado con altas velocidades de procesamiento, obtenidas gracias a los semiconductores. Es suficientemente compacto como para entrar en un espacio reducido dentro de la columna del TEM y presenta la sensibilidad necesaria para detectar todos los elementos químicos por encima del Li ($Z=3$) en la tabla periódica.

Los 3 componentes principales de un sistema EDS son: el detector, la electrónica de procesamiento y la computadora [48].

El trabajo que realiza un EDS puede resumirse en los siguientes pasos [49]:

- El detector genera un pulso de altura proporcional a la energía de fotón X incidente.
- Este pulso se convierte a un voltaje.
- El voltaje es amplificado a través de un transistor de efecto de campo (FET), se aísla de otros pulsos, es nuevamente amplificado y luego identificado electrónicamente como resultado de una energía específica de rayo X.
- Una señal digitalizada es almacenada en el canal asignado a ese valor de energía, en la computadora.

El microanálisis dispersivo en energía se efectuó con un detector EDAX, con una tensión de aceleración de 160kV y un tamaño de haz comprendido entre 25 y 35 nm.

La identificación de los elementos que componen la muestra representa el análisis cualitativo. Mediante la medición adicional de la intensidad de los rayos X característicos y la aplicación de procesos de cálculo adecuados, es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la zona analizada con una precisión aproximada del orden del 1% [91].

Los valores de composición química de las fases presentados en este trabajo, son el resultado del análisis estadístico realizado sobre una población de mediciones. Los errores reportados corresponden a la desviación estándar.

3 RESULTADOS Y DISCUSION

Con el objeto de agilizar la lectura e interpretación de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de análisis, en el desarrollo de esta tesis los resultados y discusiones se presentan en el mismo capítulo.

Este capítulo se divide en secciones dedicadas a cada técnica de caracterización y a su vez cada sección se subdivide en dos grupos principales: Muestras Hidruradas y Muestras Tratadas Térmicamente. Como se señaló en el Capítulo 2, el primer grupo de muestras corresponde a aquellas que fueron hidruradas mediante carga gaseosa de hidrógeno (H) y en el segundo grupo se encuentran algunas muestras hidruradas que además fueron tratadas térmicamente. A las muestras que fueron extraídas de una sección del tubo de presión de Excel se las denominará “as-received” y serán analizadas en conjunto con las hidruradas y tratadas térmicamente.

A los efectos de simplificar la notación, a las muestras del segundo grupo sólo se las nombrará como TT y se compararán respecto a su estado sin tratar ST, esto es previo a recibir el tratamiento térmico.

La identificación de cada muestra en particular se realizará a través de su carga de H y del plano del cual se obtuvo: RC es radial-circunferencial, RA es radial-axial (ver Tabla 2.2 para muestras hidruradas); y de su contenido de H y tratamiento térmico recibido (ver Tabla 2.4 para muestras TT).

3.1 Caracterización mediante Microscopía Óptica y de Barrido

El objetivo de esta parte inicial del análisis fue el reconocimiento de las fases presentes en la aleación Excel, su morfología y características a nivel macroscópico. Se presentan además estimaciones sobre la cantidad y tamaño de hidruros en las muestras hidruradas. En las muestras TT se realizaron mediciones del volumen de fase βZr a los fines de evaluar su eventual grado de descomposición.

3.1.1 Muestras hidruradas

En las Figuras 3.1 y 3.2 se presentan las micrografías ópticas obtenidas para muestras de Excel con diferentes cargas de H (0, 29, 31, 62, 64 y 122 ppm de H), de los planos RA y RC, respectivamente. Los hidruros se observan como líneas negras con una disposición tipo plaqueta individual o formando apilamientos de mayor tamaño.

Una observación general de las imágenes de las Figuras 3.1 y 3.2, permite notar una diferencia considerable en la densidad y longitud de hidruros entre las muestras de 0 y 122 ppm de H, tanto en los planos RA como RC.

Las muestras de 29 y 31 ppm de H, Figuras 3.1 (b) y (c), son similares a las 0 ppm, Figura 3.1 (a); mientras que las de 62 y 64 ppm de H, Figuras 3.1 (d) y (e), son similares a las de 122 ppm de H, Figura 3.1 (f). En el caso de los planos RC, las muestras de 29, 31, 62 y 64 ppm de H, Figuras 3.2 (b) a (e), no presentan diferencias apreciables en la cantidad de hidruros.

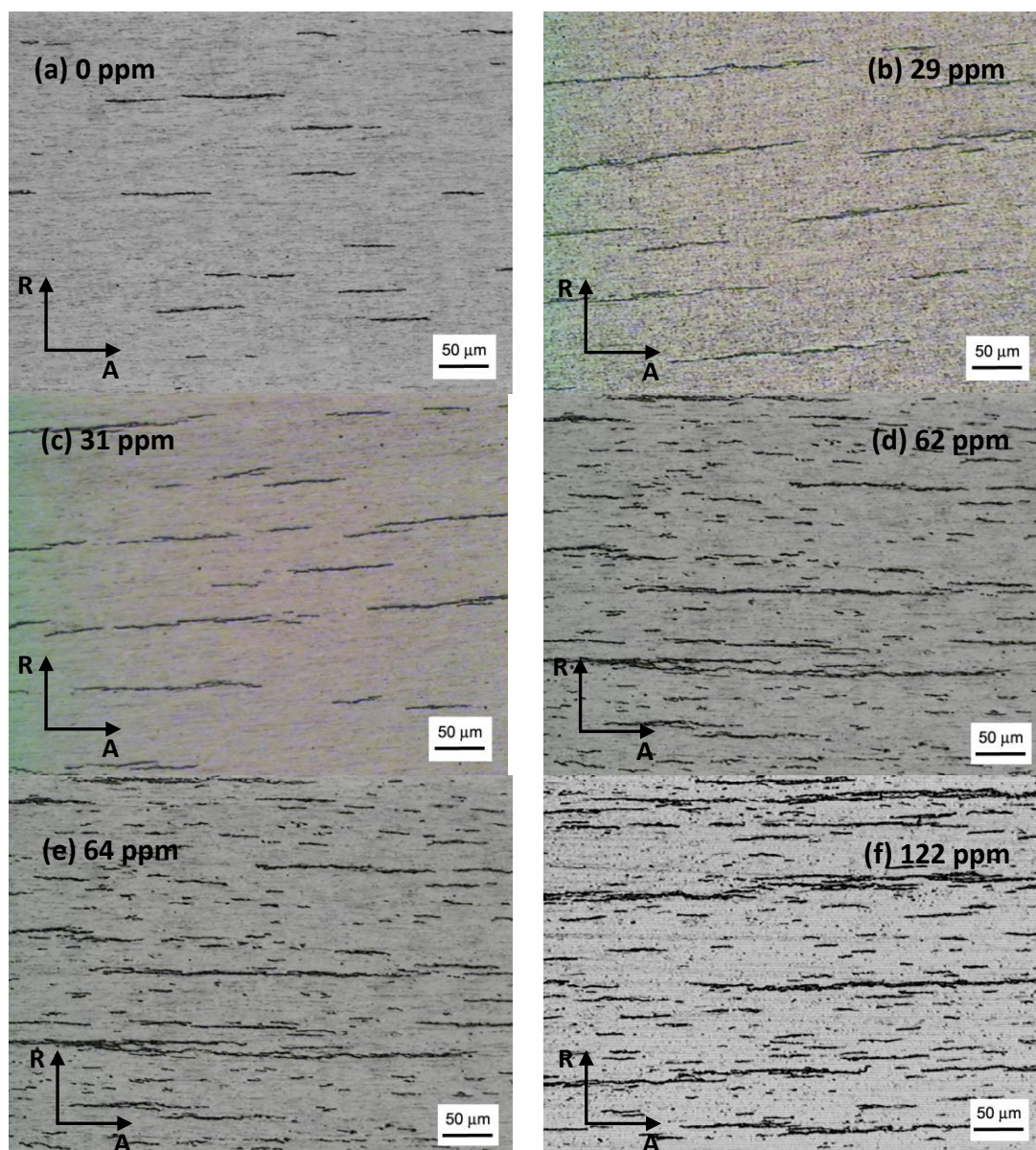


Figura 3.1 Imágenes ópticas de planos RA de muestras de Excel con diferentes cargas de H.

En los planos RA, los hidruros presentan una orientación preferencial, alineándose respecto a la dirección axial (longitudinal) del tubo, Figura 3.1. En cambio en los planos RC la alineación preferencial no es tan notoria como en los planos RA, pero en algunas muestras, como las cargadas con 29 y 62 ppm de H, Figuras 3.2 (b) y (d), la mayor parte de los hidruros se observan alineados siguiendo una dirección próxima a la circunferencial (C).

Comparando las imágenes presentadas en la Figura 3.2, se observa claramente que las muestras de 31, 64 y 122 ppm de H, Figuras 3.2 (c), (e) y (f), presentan hidruros formando ángulos pronunciados de hasta 40° respecto a la dirección de referencia C. En las muestras RA de la Figura 3.1, los hidruros se ubican casi en paralelo a la dirección axial.

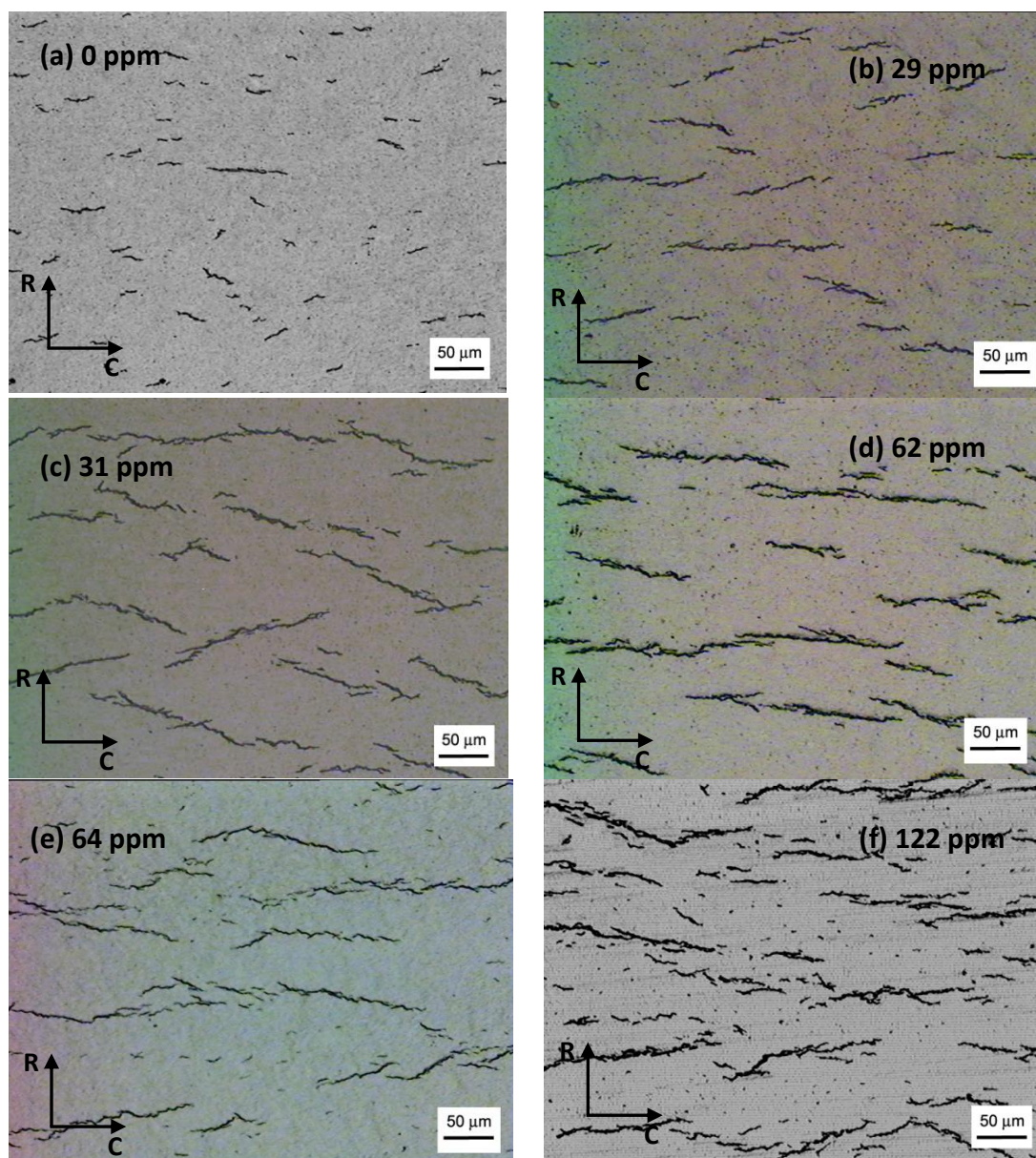


Figura 3.2 Imágenes ópticas de planos RC de muestras de Excel con diferentes cargas de H.

En la Figura 3.3 se presentan las imágenes ópticas a distinta magnificación de la muestra as-received. Los hidruros se visualizan como líneas negras o grises. Puede observarse claramente que existen hidruros precipitados pese a que esta muestra no fue sometida a carga gaseosa de H. A mayor aumento, Figura 3.3 (b), se aprecian con mayor detalle los granos alargados de la fase αZr y βZr .

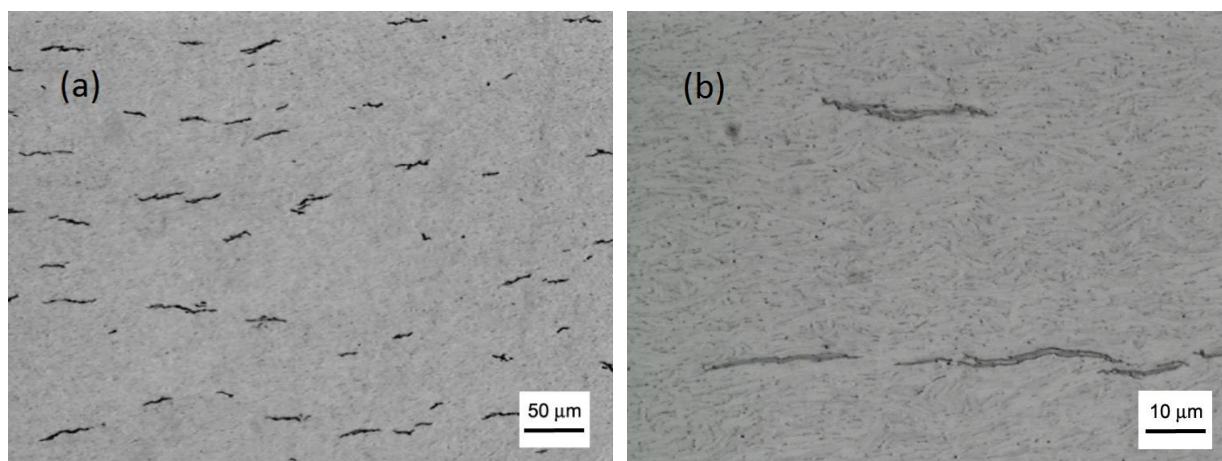


Figura 3.3 Imágenes ópticas a (a) 100X y (b) 500X de una muestra de Excel (plano RC) as-received.

A una mayor magnificación, como puede visualizarse en las micrografías SEM de la Figura 3.4, es posible diferenciar que los hidruros largos de más de 50 μm observados en el microscopio óptico en realidad presentan una subestructura conformada por muchos hidruros de menor tamaño, con orientaciones similares.

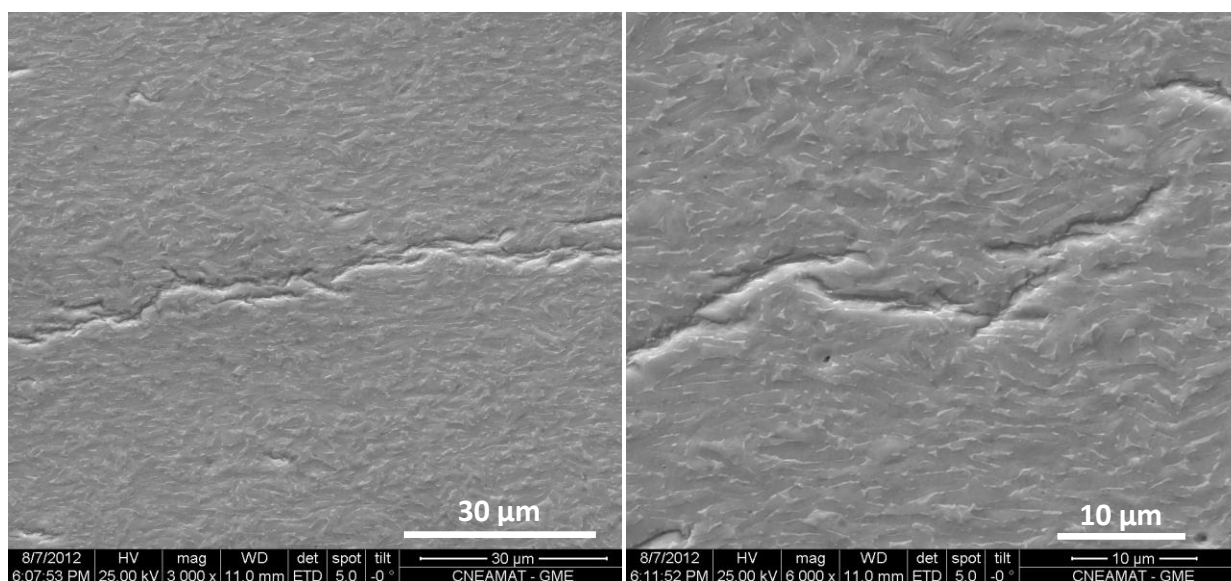


Figura 3.4 Micrografías SEM a 3000X y 6000X de una muestra de Excel con 64 ppm de H (plano RC).

En la Figura 3.5 se aprecia la diferente distribución que presentan los hidruros precipitados en planos RC y RA de una muestra de 62 ppm de H. En los planos RA el grado de alineación respecto a la dirección axial (A) es muy notorio. La misma observación es válida para todas muestras analizadas y resulta independiente de la carga de H presente.

La precipitación de los hidruros en las muestras de Excel as-received e hidruradas, ocurre debido a que su contenido de H supera la solubilidad sólida terminal del H a temperatura ambiente.

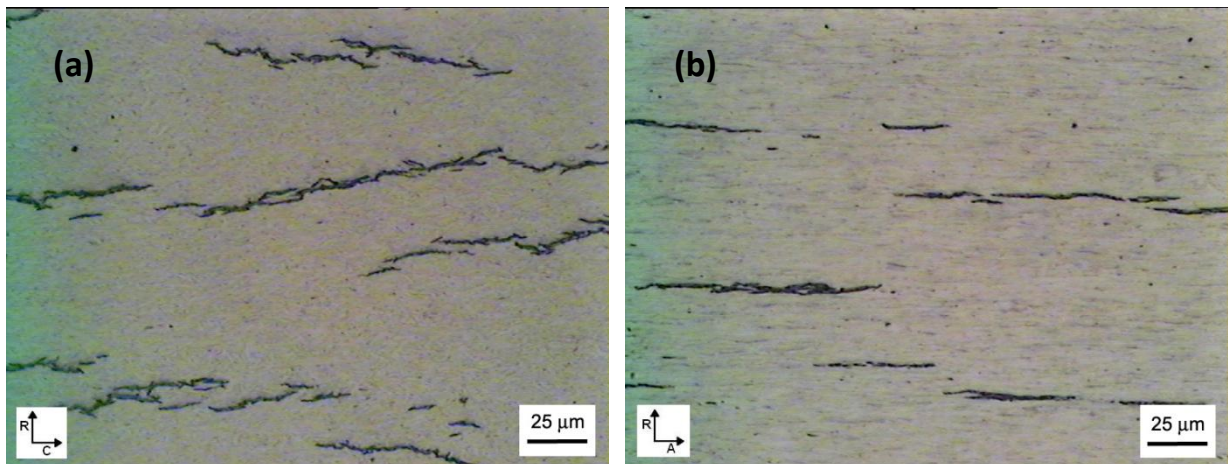


Figura 3.5 Plano RC (a) y RA (b) de una muestra de Excel con 62 ppm de H. Notar la distribución alineada de hidruros en (b) respecto a la dirección longitudinal (A) del tubo.

La cantidad de H incorporada en el tubo de presión durante su fabricación, ronda las 28 ppm, de acuerdo a mediciones reportadas por Ponzoni [38]. Este valor excede ampliamente la solubilidad de H en la aleación que se estima es menor a 1 ppm a temperatura ambiente [39,50].

Las aleaciones con una microestructura refinada y tamaño de grano pequeño como Zr-2.5Nb, tienden a formar hidruros macroscópicos formados por muchas placas de hidruros pequeños [51]. Esta característica se presentó en Excel, cuya microestructura es similar a la del Zr-2.5Nb. La precipitación de cada placa ocurre mediante un proceso de nucleación auto-catalítico, donde el campo de deformación producido por el hidruro formado lleva a la nucleación de otros hidruros más pequeños [52,53].

En los planos RC se observaron muchos hidruros cortos, del orden de 10 μm , con un aspecto ramificado. En cambio, en los planos RA se visualizaron cadenas de hidruros más largas de hasta 60 μm , con un crecimiento favorecido en la dirección longitudinal. Estas diferencias se explican considerando el mayor tamaño y continuidad de los granos de la matriz en la dirección axial, que propicia un crecimiento ininterrumpido de los hidruros en esa dirección. De manera análoga, el menor tamaño de grano en la dirección circunferencial, es la causa de la apariencia más ramificada de los hidruros en los planos RC.

Estas características permitieron corroborar la morfología tipo placa que presentan los hidruros y su ubicación sobre el plano circunferencial-axial (CA) del tubo. En bibliografía los mismos son reportados comúnmente como hidruros circunferenciales [52,54,55]. El plano sobre el que están apoyadas las placas de hidruros se denomina plano de hábito.

La ruta de fabricación de los tubos de presión es controlada de forma tal que en ausencia de tensiones aplicadas, las placas de hidruros son circunferenciales. Esto se logra aplicando esfuerzos de compresión en la dirección radial durante las últimas etapas del trabajado en frío [52,56].

De las observaciones realizadas sobre muestras hidruradas RC, puede decirse que algunas presentaron una cantidad importante de hidruros precipitados sobre planos distintos a CA, formando ángulos de hasta 40° respecto a la dirección de referencia C.

La causa de esta característica se explicaría teniendo en cuenta que la textura cristalográfica y el estado de tensiones previo del material, son factores de importante incidencia en la orientación de los hidruros [56]. Las variaciones en la textura y en la distribución de tensiones residuales, que presentan las probetas de las que se extrajeron las muestras analizadas, generarían diferentes orientaciones en los hidruros precipitados.

Los hidruros macroscópicos, es decir aquellos observados bajo el microscopio óptico, en realidad están formados por muchos hidruros pequeños, por lo tanto el plano de hábito “aparente” que se observa a nivel óptico y el plano de hábito de las plaquetas individuales son diferentes. Si se considera que la textura de los tubos de presión, es tal que en los planos RC predominan los planos prismáticos del αZr y en los planos RA los planos basales, la mayoría de los hidruros deberían ser del tipo radiales pero las observaciones realizadas indican que son circunferenciales. Esto se debe a los esfuerzos de compresión aplicados radialmente durante la fabricación, que provocan la precipitación de hidruros circunferenciales pese a que la textura cristalográfica facilitaría la formación de los radiales [52].

3.1.2 Cuantificación de hidruros

La Figura 3.6 corresponde a imágenes SEM de una muestra de 62 ppm de H antes y después de ser analizadas con el programa ITEM [44].

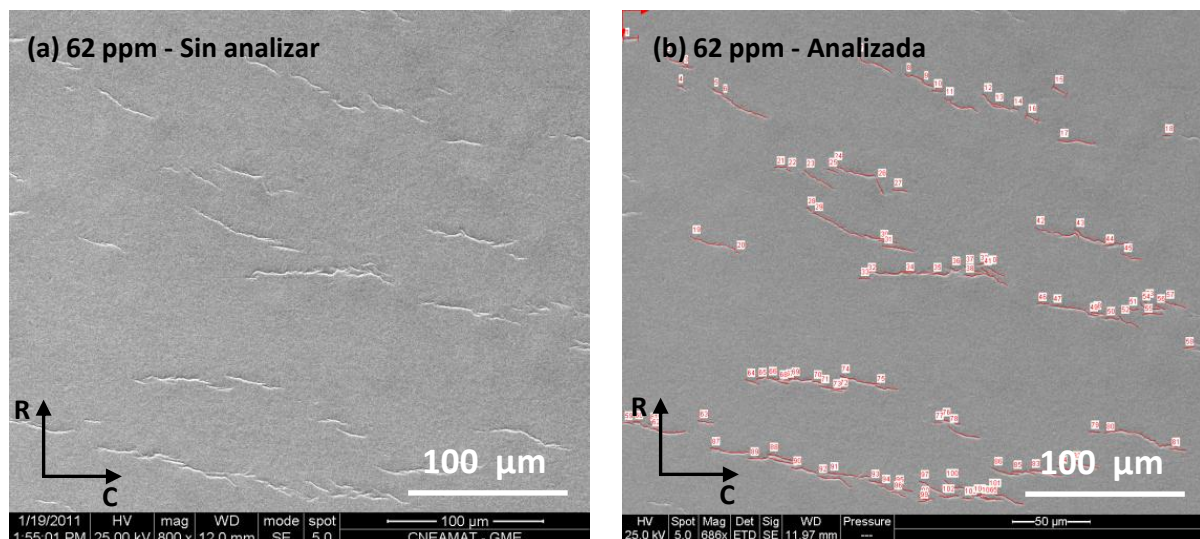


Figura 3.6 Micrografías SEM de muestras de Excel con 62 ppm de H (a) sin analizar y (b) luego de ser analizadas.

En la Tabla 3.1 se presenta la cantidad de hidruros contabilizados en cada rango de tamaño y la Figura 3.7 corresponde al grafico de los porcentajes de cada rango para las tres muestras analizadas.

Tabla 3.1 Cantidad de hidruros encontrados en muestras de 0, 29 y 62 ppm de H.

Rango de tamaño (μm)	Muestra 0 ppm		Muestra 29 ppm		Muestra 62 ppm	
	RA	RC	RA	RC	RA	RC
< 5	35	96	22	23	4	8
$\leq 5 - 15 <$	74	108	44	70	42	62
$\leq 15 - 30 <$	8	4	28	43	26	36
$\leq 30 - 60 <$	-	-	9	-	16	-
≥ 60	-	-	2	-	3	-
Total	117	208	105	136	91	106

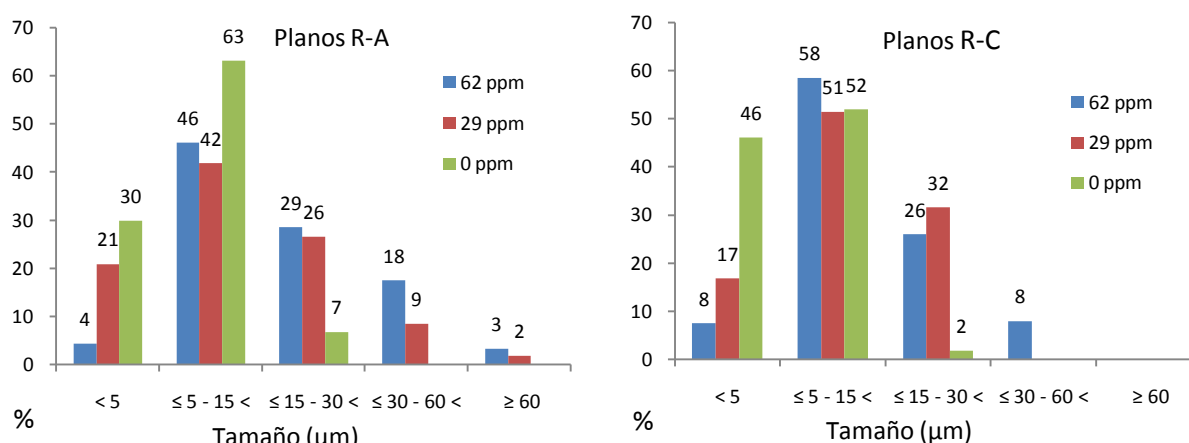


Figura 3.7 Distribución de tamaños de hidruros (en %) en muestras de 0, 29 y 62 ppm de H.

De estos resultados se concluye que no existe una relación directa entre el número de hidruros contabilizados y la cantidad de H presente en las muestras hidruradas seleccionadas. Un aumento en la concentración de H presente en las muestras no implica un aumento en la cantidad de hidruros contabilizada. Las muestras con menor contenido de H (0 ppm de H) presentan la mayor cantidad de hidruros, mientras que las de 29 y 62 ppm de H presentan cantidades similares.

En cuanto al tamaño, se determinó que en los planos RA ronda entre los 2 y 82 micrones, siendo estos valores superiores a los obtenidos en los planos RC que varían entre 1 a 53 micrones. En todas las muestras analizadas se verificó que el rango de tamaño predominante es de 5 a 15 μm .

3.1.3 Muestras tratadas térmicamente

El objetivo de esta parte del estudio fue detectar posibles cambios en la distribución y morfología de los hidruros en muestras de Excel tratadas térmicamente.

En la Figura 3.8 se presentan las imágenes ópticas obtenidas de las muestras tratadas térmicamente (TT) y sin tratar (ST). En las mismas se señala el tratamiento recibido y el contenido de H presente.

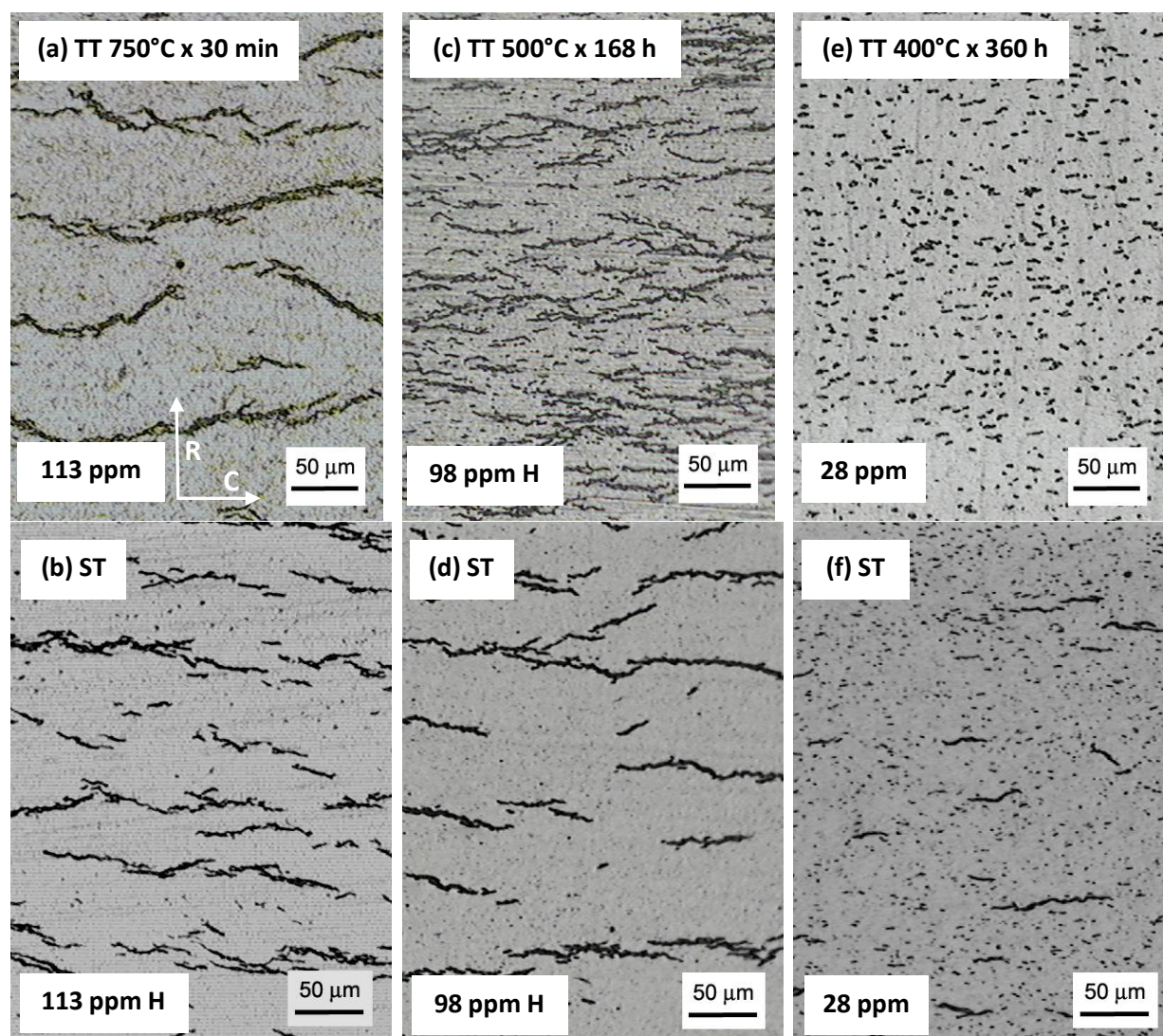


Figura 3.8 Micrografías ópticas de planos RC de muestras tratadas térmicamente (TT) y sin tratar (ST) de Excel.

En las micrografías se pueden apreciar diferencias importantes en cuanto a la cantidad, morfología y orientación de los hidruros, relacionadas a los cambios microestructurales que la matriz sufre durante al tratamiento térmico.

De las tres muestras TT, se observa que la muestra recocida a 750°C durante 30 minutos, presenta la menor cantidad de hidruros pese a tener el mayor contenido de H (113 ppm).

Esto se debe a la mayor solubilidad del H que presenta esta muestra respecto a las otras, de acuerdo a mediciones realizadas por Ponzoni [38], entendiéndose por solubilidad a la capacidad del material de retener el H en solución sólida sin la precipitación de hidruros. Un aumento de la solubilidad del material, implicaría una menor formación de hidruros precipitados en la muestra recocida a 750°C. Los hidruros se visualizan más gruesos y largos, debido a la superposición de varias placas pequeñas, como se observa en la Figura 3.8 (a).

Este tipo de disposición como ya se mencionó es esperable, pues la deformación elástica asociada al crecimiento de una placa permite la nucleación sucesiva de otros hidruros. Además se encuentran más distanciados entre sí en la dirección radial, como puede apreciarse al comparar las Figuras 3.8 (a) y 3.8 (b), del material antes y después de tratamiento térmico. Dicha observación está de acuerdo con el mayor tamaño de grano α y β encontrados, como se verá en la sección 3.3.3, si se considera que las interfases α/β son los sitios preferenciales para la precipitación de hidruros en aleaciones de Zr bifásicas [52,53].

La gran cantidad de hidruros presentes en la muestra recocida a 500°C respecto a las otras muestras TT, como se visualiza en la Figura 3.8 (c), se explica considerando la mayor solubilidad del H en la fase β Zr respecto a la fase α Zr. El tratamiento térmico a 500°C, se realizó durante un tiempo prolongado en una zona del diagrama de fases donde es estable α Zr [32], favoreciendo la descomposición de la fase β Zr. El H retenido en β Zr, es entonces expulsado hacia la fase α Zr, que al presentar una solubilidad en H dos órdenes de magnitud menor [57], propicia la precipitación de hidruros durante el enfriamiento. El efecto neto es la disminución de la solubilidad de H de esta muestra debido a la descomposición de la fase β Zr.

Respecto a la muestra recocida a 400°C, se observan abundantes hidruros de corto tamaño, Figura 3.8 (e) y la ausencia de los hidruros largos presentes antes del TT, Figura 3.8 (f), siendo ambas densidades similares. El motivo de este comportamiento está relacionado a la disminución de dislocaciones generadas por la precipitación de hidruros y al relevado de tensiones residuales producidos durante este TT. Una disminución de la densidad de defectos implica una menor cantidad de sitios favorables para la precipitación de hidruros, pues es sabido que los mismos reducen la energía de formación de los hidruros [52,53].

3.1.4 Mediciones de volumen de fase β

Las mediciones del volumen relativo de fase β Zr se realizaron por duplicado sobre micrografías SEM a una magnificación de 12000X y 20000X, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3.3.

En la Figura 3.9 se presentan algunas de las imágenes analizadas con la grilla de puntos superpuesta. La fase β Zr se visualiza en gris clara o blanca y contrasta sobre la fase de fondo α Zr que es gris oscura.

En la muestra as-received sin tratamiento térmico (ST), Figura 3.9 (a), la fase βZr se observa como filamentos alargados y continuos. Luego del tratamiento térmico a 500°C , Figura 3.9 (b), se evidencia una descomposición de la fase βZr . Los filamentos se entrecortan y disminuyen de grosor. En cambio en la muestra tratada a 400°C , Figura 3.9 (c) no se observan cambios considerables respecto a la morfología de la fase βZr as-received.

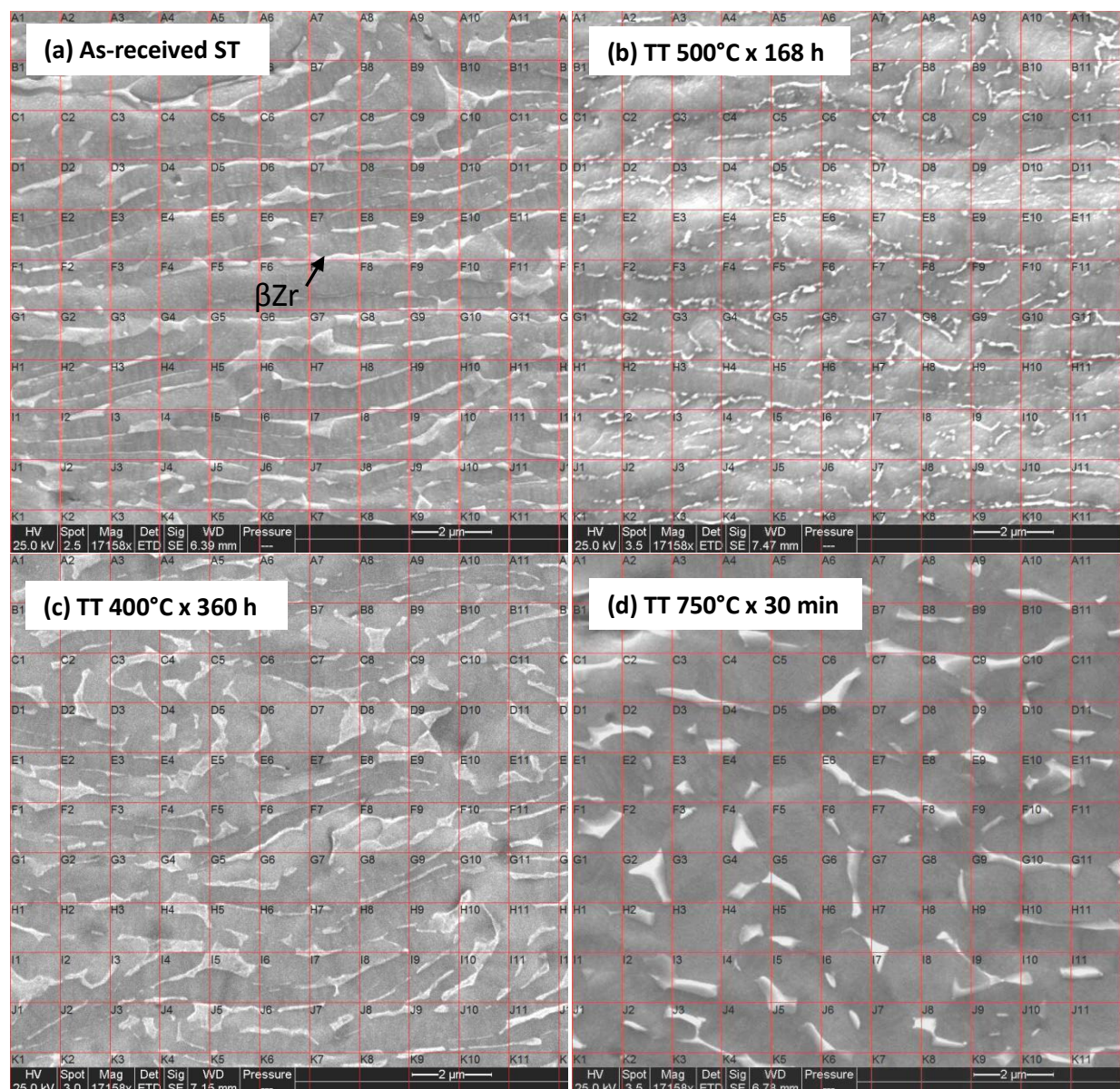


Figura 3.9 Micrografías SEM a 20000 X de muestras de Excel as-received y tratadas térmicamente. La fase αZr se observa gris y βZr blanca.

En cuanto a la microestructura de la muestra tratada a 750°C , Figura 3.9 (d), se observan filamentos de fase βZr más engrosados y menos continuos que en la muestra ST, formando algunos aglomerados en los puntos triples de granos α . Las zonas con filamentos delgados, se visualizan en menor proporción, lo cual indicaría un crecimiento de grano αZr y βZr durante este tratamiento térmico.

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos del porcentaje en volumen de fase βZr (% Vol. βZr) con cada procedimiento de análisis (método 1 para micrografías a 20000X medidas con grillas de 100 puntos y método 2 para imágenes a 12000X medidas con grillas de 323 puntos).

Tabla 3.2 Porcentaje en volumen y de descomposición de fase βZr

Muestra	Método 1 % Vol. βZr	Método 2 % Vol. βZr	Descomp. βZr (%)
As-received ST	17,35 $\pm$ 1,12	15,90 $\pm$ 0,64	0
TT 750°C x 30 min	10,80 $\pm$ 0,79	8,56 $\pm$ 0,43	42
TT 500°C x 168 h	11,25 $\pm$ 1,15	10,63 $\pm$ 0,56	34
TT 400°C x 360 h	15,62 $\pm$ 1,31	14,25 $\pm$ 0,65	10

El porcentaje de descomposición de la fase βZr para cada tratamiento térmico, presentado en la Tabla 3.2, se obtuvo a partir de la media aritmética de ambos métodos con la expresión planteada en la sección 2.3.3.

La variación en los valores obtenidos con cada método, se debe a la diferente densidad de puntos de la grilla y al número de campos empleados, para la estimación del porcentaje en volumen. Puede notarse que el Método 2 reduce la desviación estándar aproximadamente a la mitad pero la línea de tendencia de ambos es similar.

En los resultados puede apreciarse que en todas las muestras TT se presenta una disminución del volumen de fase βZr respecto a la muestra as-received sin tratar.

Según los resultados reportados por Sattari [32], quien estudió las temperaturas de transformación en la aleación Excel mediante templados desde distintas temperaturas y posterior análisis metalográfico, hasta 600 a 690°C la fase αZr permanece estable. Por lo tanto los tratamientos térmicos realizados por debajo de este rango de temperatura deberían favorecer la descomposición de la fase βZr metaestable, retenida durante la etapa de extrusión en caliente. Este es el caso de las muestras TT a 500 y 400°C, cuyas observaciones mediante SEM, evidenciaron distintos grados de descomposición de los filamentos βZr . Es esperable que a una mayor temperatura de tratamiento, se logre una mayor transformación de βZr hacia las fases de equilibrio, puesto que se trata de procesos difusivos activados térmicamente.

Para analizar los resultados obtenidos de la muestra TT a 750°C, también es necesario considerar las temperaturas de transformación $\alpha\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr}+\beta\text{Zr}$ y $\alpha\text{Zr}+\beta\text{Zr} \rightarrow \beta\text{Zr}$, reportadas en el rango de 600-690°C y 968°C, respectivamente [32]. Según estas estimaciones, desde los 600°C hasta 968°C, la fase βZr es estable, y coexiste en equilibrio junto a αZr (dominio $\alpha\text{Zr}+\beta\text{Zr}$).

Si bien a la temperatura de 750°C, se esperaría un incremento de la fracción βZr respecto a la fracción inicial de la muestra ST, es posible que durante el enfriamiento lento de la muestra en el horno, la fase βZr evolucione hacia la fase de equilibrio αZr , y su fracción disminuya hasta alcanzar el valor estimado. Sin embargo, resulta llamativo que el nivel de descomposición alcanzado en este tratamiento supere a los niveles obtenidos a menor temperatura. Por otra parte, la baja fracción en volumen de fase β encontrada en esta muestra, no estaría de acuerdo con los resultados experimentales de solubilidad estimados por Ponzoni [38] en Excel. Por lo tanto se concluye que ese resultado en particular requiere una revisión más profunda que escapa a los objetivos de este trabajo.

3.2 Caracterización mediante Difracción de Rayos X

3.2.1 Muestras hidruradas

La identificación de las fases cristalinas en muestras masivas de Excel en los estados as-received y con diferentes contenidos de H, se realizó mediante difracción de rayos X. Para ello, se analizaron los planos transversales RC y longitudinales RA.

En la Figura 3.10 se presentan los difractogramas correspondientes a muestras as-received, de 0 ppm de carga de H y con 31 ppm de carga H.

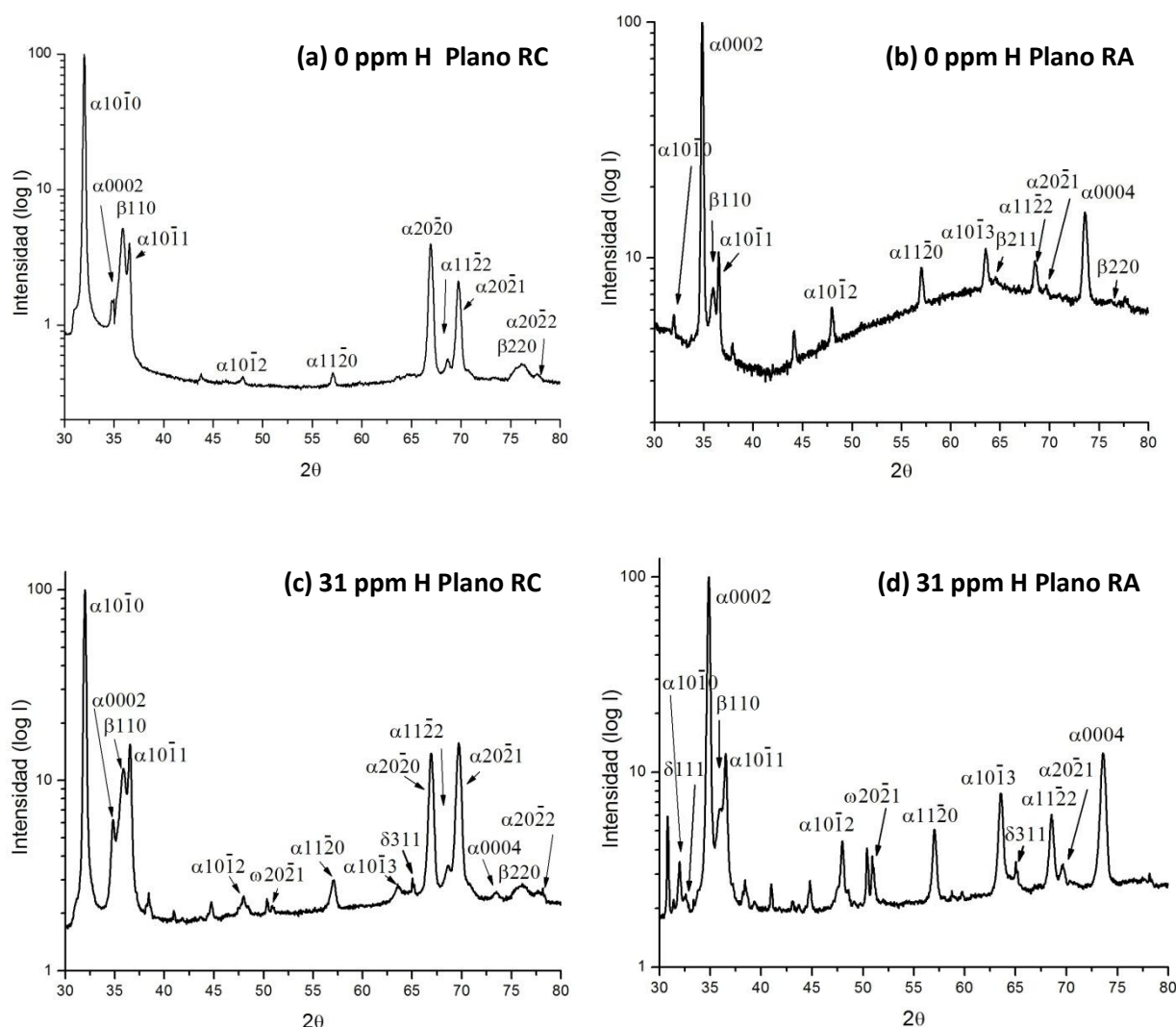


Figura 3.10 Difractogramas de las muestras as-received con 0 y 31 ppm de H.

Las fases identificadas corresponden a α Zr (hcp), β Zr (bcc), ω Zr (hcp) e hidruros δ (fcc). En el caso de las fases α Zr y β Zr primarias, existe un leve corrimiento de los picos experimentales respecto a los teóricos obtenidos con las estructuras reportadas por Goldak [21] para Zr puro.

El corrimiento hacia mayores ángulos implica una disminución en el parámetro de red en las muestras analizadas. Esto estaría relacionado con la presencia de elementos alfégenos y betágenos en las fases, y con los esfuerzos aplicados durante la fabricación del material. El efecto neto producido es una contracción en la red cristalina de ambas estructuras primarias.

En la Tabla 3.3 pueden visualizarse los parámetros de red obtenidos de la muestras as-received (0 ppm carga de H) coincidentes con los obtenidos para la muestra de 31 ppm de H de carga. Luego del ajuste con el programa PowderCell [46] y su comparación con los valores reportados para Zr puro (teóricos) [21,22].

Tabla 3.3 Parámetros de red teóricos y experimentales de αZr y βZr en Excel as-received y con 31 ppm de carga de H

Fase	Parámetros de Red (Å)							
	Teórico [21,22]		Experimental (Plano RC)		Experimental (Plano RA)		Experimental Medio	
αZr	a	3,2331	a	3,22	a	3,23	a	3,225
	c	5,1491	c	5,15	c	5,15	c	5,15
βZr	a	3,5685	a	3,53	a	3,53	a	3,53

La relación entre los parámetros de red de la fase αZr resulta $c/a = 1,597$ y el parámetro de red medio la fase βZr , estimado en base a la media aritmética de RA y RC, es igual $a = 0,353$ nm. Si se comparan estos valores con los parámetros de red estimados por Yu [36] para Excel, con $c/a = 1,5984$ para αZr y $a = 0,3525$ nm para βZr , puede notarse que los resultados obtenidos tienen buena concordancia. Las diferencias se deben a que la técnica empleada por Yu [36] fue difracción de rayos X con luz sincrotrón y además el tubo de presión de Excel analizado presenta otras condiciones de fabricación. Esto es, una etapa de trabajado en frío del 25% y un recocido a 750°C durante 30 minutos, previos al aliviado de tensiones final.

La fuerte intensidad de ciertas familias de planos indica que las muestras están texturadas. Las etapas de extrusión y de trabajado en frío producen una orientación preferencial en los granos, que es característica de los tubos de presión. Se observa que en las secciones RC hay predominio de planos prismáticos $(10\bar{1}0)_\alpha$ y en las secciones RA de planos basales $(0002)_\alpha$. Estos resultados pudieron corroborarse con mediciones de textura cristalográfica realizadas en tubos de presión de Excel y de Zr-2.5%Nb [28,37].

Las fases minoritarias ωZr e hidruros δ pudieron identificarse por las reflexiones $(20\bar{2}1)_\omega$, $(111)_\delta$ y $(311)_\delta$ presentes en la muestra cargada con 31 ppm de H.

En los difractogramas aparecen picos no identificados, que probablemente pertenezcan a diferentes tipos de óxidos de Zr (monoclínico, tetragonal y cúbico) encontrados comúnmente en aleaciones de Zr [58,59].

En la Figura 3.11 se presentan los difractogramas obtenidos para muestras de Excel cargadas con 64 y 122 ppm de H. El tiempo por paso utilizado para la difracción de las muestras de 122 ppm de H se llevó a más del doble (de 250 a 600 segundos) con el objeto de obtener la reflexión $(110)_\beta$ con mayor intensidad. Al igual que antes, se reconocieron las fases αZr y βZr , además de ωZr e hidruros δ .

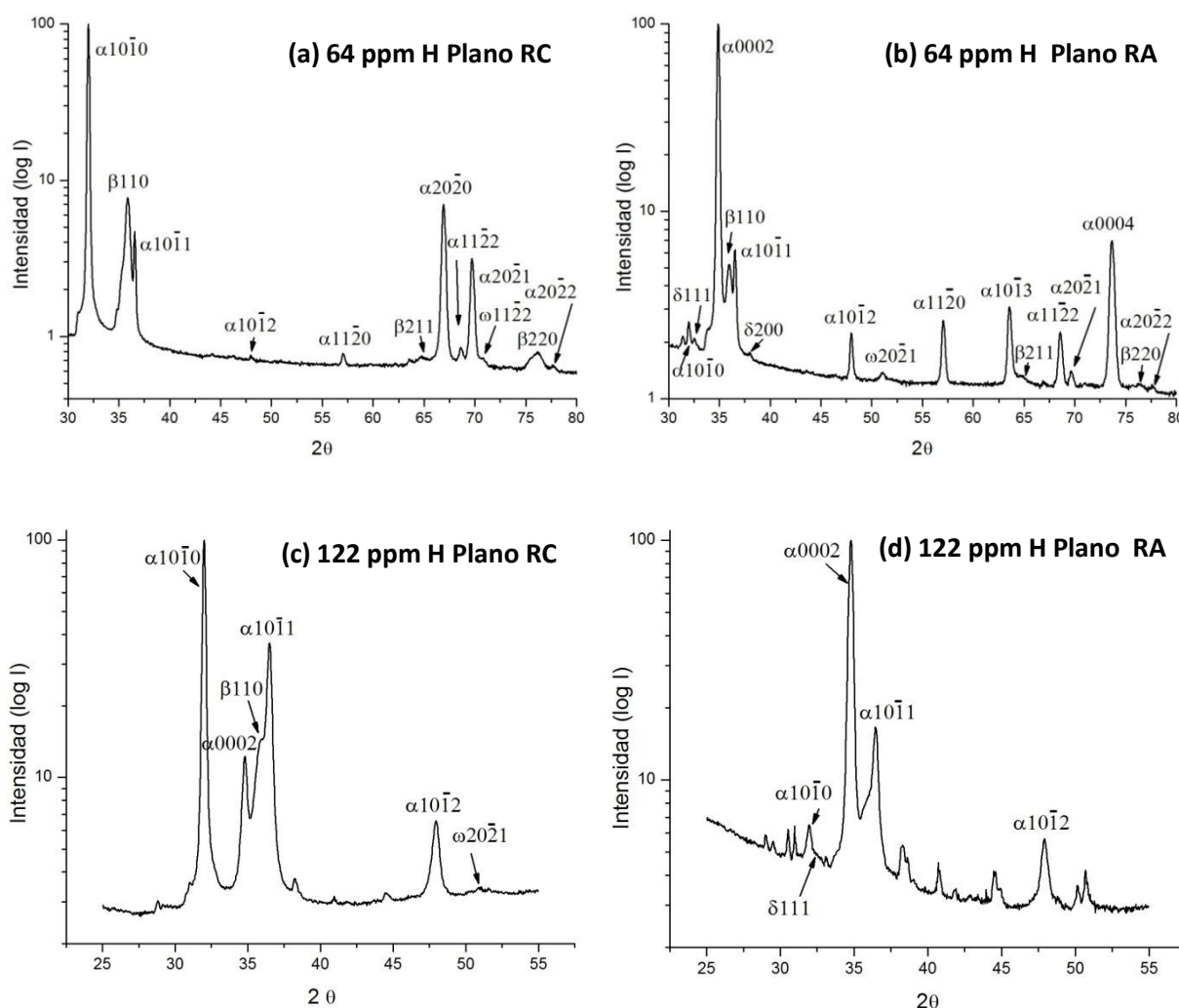


Figura 3.11 Difractogramas de muestras cargadas con 64 y 122 ppm de H.

La identificación de los picos αZr y βZr se efectuó con los parámetros de red obtenidos en el ajuste anterior (de las muestras as-received de 0 y 31 ppm de carga de H) y no se observaron corrimientos de las reflexiones. Esto indica que el parámetro de red de las estructuras del Zr no se modifica con la carga de H realizada. Dicho resultado es esperable, puesto que a las temperaturas de los tratamientos previos de hidruración y homogenización de H realizados en el material, por debajo de los 500°C , no se producen cambios significativos en las fases primarias.

La textura que presentan estas muestras es similar a la observada anteriormente, con altas intensidades de planos prismáticos y basales en las secciones RC y RA respectivamente.

La fase ωZr se identificó mediante los planos $(20\bar{2}1)_\omega$ en ambas muestras, mientras que los hidruros se reconocieron por los planos $(111)_\delta$ y $(200)_\delta$ en las muestras de 64 ppm de H y 122 ppm de H.

El ajuste de los parámetros de red de la fase ωZr , en todas las muestras donde fue detectada, se realizó con la reflexión $(20\bar{2}1)_\omega$. Los resultados obtenidos coinciden con los

valores reportados por Yu [36]. En el caso de los hidruros δ , el ajuste se realizó con las reflexiones $(111)_\delta$ obteniéndose el parámetro de red $a=4,75 \text{ \AA}$, inferior al valor reportado por Zukek [19].

En la Tabla 3.4 se presentan los parámetros de red obtenidos luego del ajuste y se los compara con los valores de referencia.

Tabla 3.4 Parámetros de red fase ωZr e hidruros δ

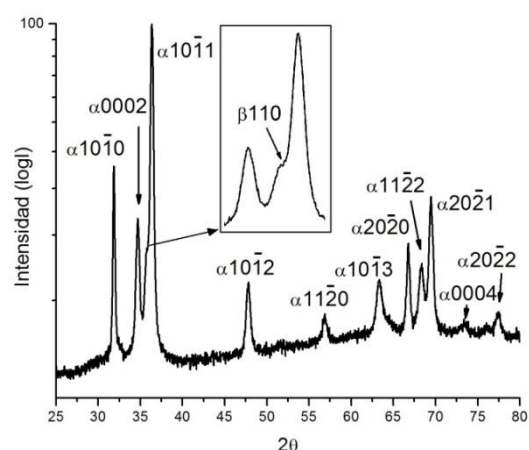
Fase	Parámetros de Red ($\text{\AA}$)			
	Referencia [36,19]		Experimental	
ωZr	a	5,0290	a	5,03
	c	3,1240	c	3,12
δ	a	4,7783	a	4,75

3.2.2 Muestras tratadas térmicamente

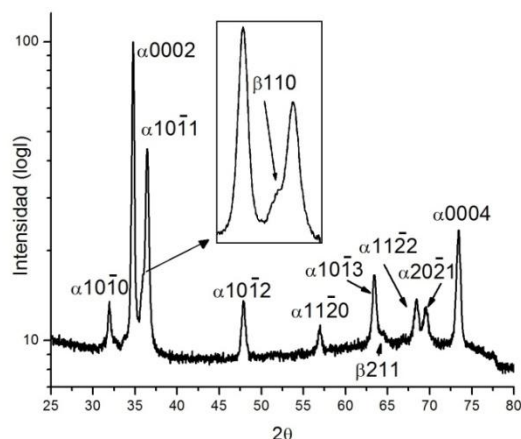
En la Figura 3.12 se presentan los difractogramas obtenidos para las muestras tratadas a: 750°C , 30 min; 500°C , 168 h; 400°C , 360 horas.

En la muestra tratada a 750°C se identificaron las fases αZr y βZr . La presencia de la reflexión $(110)_\beta$ se observa con mayor detalle si se amplía el rango 2θ comprendido entre 35° y 40° .

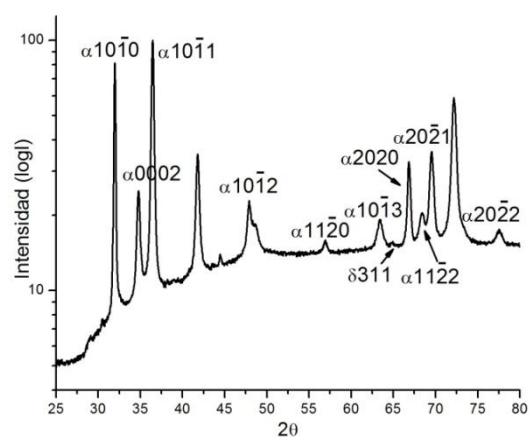
En la muestra tratada a 500°C se identificaron las reflexiones de la fase αZr e hidruros δ pero las correspondientes a la fase βZr no fueron observadas. Esto está relacionado con la descomposición parcial de los filamentos βZr metaestables en partículas ωZr generándose una matriz β enriquecida en betágenos [16,17]. La disminución del volumen de βZr en la muestra recocida a 500°C respecto a la del material as-received, fue corroborada previamente en la sección 3.1.2.



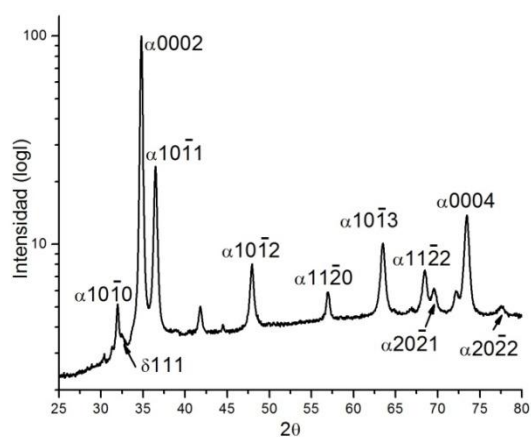
(a) 750°C x 30 min - Plano RC



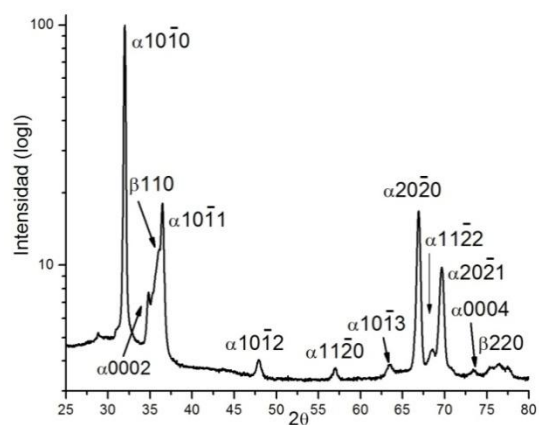
(b) 750°C x 30 min - Plano RA



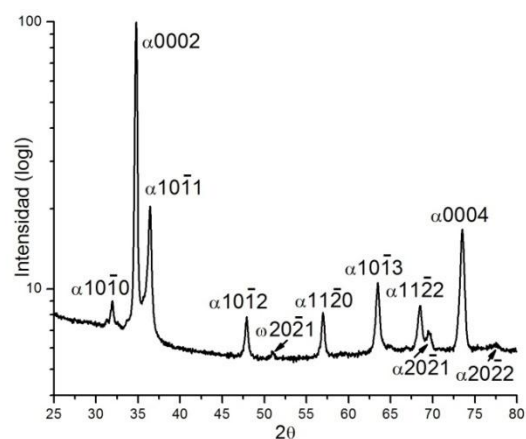
(c) 500°C x 168 h - Plano RC



(d) 500°C x 168 h - Plano RA



(e) 400°C x 360 h - Plano RC



(f) 400°C x 360 h - Plano RA

Figura 3.12 Difractogramas de las muestras tratadas térmicamente. En los difractogramas (a) y (b) se magnifica la zona comprendida entre 35° y 40° de 2θ, donde se ubica la reflexión (110) de βZr.

Como puede observarse en los difractogramas (c) y (d) de la Figura 3.12, en esta muestra aparecieron reflexiones a $41,80^\circ$, $44,50^\circ$ y $72,22^\circ$ de 2θ que no pudieron identificarse y que probablemente estén relacionados a alguna fase surgida del enriquecimiento de la matriz β en betágenos.

En cuanto a los difractogramas de la muestra recocida a 400°C , se reconocieron las fases αZr , βZr y ωZr , esta última mediante la reflexión $(20\bar{2}1)_\omega$ en el plano RA. De estos resultados se puede corroborar el menor grado de descomposición de la fase βZr metaestable en la muestra tratada a 400°C respecto a la muestra tratada a 500°C , estimado en la sección 3.1.2, puesto que existe aún evidencia de fase ωZr y no aparecen nuevas fases como consecuencia de la evolución de los filamentos β enriquecidos.

El ajuste realizado sobre los parámetros de red de las fases mayoritarias se presenta en la Tabla 3.5 y se compara con los resultados obtenidos para la muestra as-received, Tabla 3.3.

Tabla 3.5 Parámetros de red de muestras tratadas térmicamente

Fases		Parámetros de Red (Å)							
		As received		TT 750°C x 30 min		TT 500°C x 168 h		TT 400°C x 360 h	
		RC	RA	RC	RA	RC	RA	RC	RA
αZr	a	3,22	3,23	3,24	3,23	3,23	3,23	3,23	3,24
	c	5,15	5,15	5,17	5,17	5,15	5,15	5,16	5,16
βZr	a	3,53	3,53	3,52	3,52	-	-	3,52	-

Puede observarse que en las muestras existe un aumento en el parámetro de red de la fase αZr , lo cual está relacionado a la relajación de la estructura durante los tratamientos térmicos.

La disminución del parámetro de red de βZr en las muestras tratadas a 750°C y 400°C da cuenta de los cambios de composición que sufre esta fase durante los tratamientos térmicos.

Es sabido que en aleaciones binarias Zr-Nb, existe una relación lineal entre el parámetro de red de la fase βZr metaestable y el porcentaje atómico de Nb mediante la siguiente ecuación:

$$a_\beta (x_{Nb}) [\text{Å}] = 3,5878 - 0,00288 x_{Nb[\text{át}\%]} \quad [60]$$

Esta correlación puede ser usada para interpretar cualitativamente el efecto conjunto de los aleantes betágenos (Nb+Mo) en el parámetro de red de la fase βZr en Excel. La disminución del mismo, observada en las muestras tratadas térmicamente, implica un enriquecimiento

de la fase βZr en betágenos como consecuencia de su evolución hacia la concentración que dictamina el equilibrio.

En la Tabla 3.6 se presentan los parámetros de red obtenidos para los hidruros δ y la fase ωZr , de las muestras recocidas a 500 y 400°C. Para el ajuste se seleccionaron las reflexiones $(111)_\delta$ y $(20\bar{2}1)_\omega$.

Tabla 3.6 Parámetros de red fase ωZr e hidruros δ

Fase	Parámetros de Red (Å)	
	Experimental	
ωZr	a	5,03
	c	3,12
δ	a	4,76

Al igual que las muestras sin tratamiento térmico, ver Tabla 3.4, los valores ajustados de la fase ωZr coinciden con los parámetros de red reportados por Yu [38]. El parámetro de red de los hidruros δ resultó similar al obtenido en las muestras hidruradas.

3.2.3 Resumen de resultados

En la Tabla 3.7 se presentan los parámetros de red de las fases identificadas en las muestras de Excel analizadas mediante difracción de rayos X.

Tabla 3.7 Parámetros de red de las fases identificadas en muestras de Excel

Muestra	Parámetros de Red (Å)			
	αZr	βZr	ωZr	δ
0 ppm H	a: 3,23 c: 5,15	a: 3,53	-	-
31 ppm H			a: 5,03 c: 3,12	a: 4,75
64 ppm H				
122 ppm H				
750°C x 30 min	a: 3,24 c: 5,16	a: 3,52	-	-
500°C x 168 h	a: 3,23 c: 5,15	-	-	a: 4,76
400°C x 360 h	a: 3,23 c: 5,16	a: 3,52	a: 5,03 c: 3,12	-

3.3 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y Microanálisis Dispersivo en Energía

El objeto de esta parte del estudio, fue el reconocimiento y caracterización de las fases presentes en muestras de Excel as-received, hidruradas y tratadas térmicamente, mediante técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microanálisis Dispersivo en Energía.

En esta sección se presentarán las características principales surgidas del análisis de cada muestra, haciendo hincapié en la morfología, distribución, orientación y composición de las fases encontradas. Para más detalles se puede consultar el Anexo II, que presenta información adicional y explicaciones de las observaciones, con imágenes de campo claro (BF) y oscuro (DF), diagramas de difracción de área selecta (DP) y esquemas aclaratorios de las indexaciones y sus correspondientes ejes de zona (ZA).

3.3.1 Muestras as-received

Las observaciones TEM se iniciaron con las muestras as-received del tubo de presión de Excel con la finalidad de obtener una imagen general de la microestructura y de la morfología de los granos.

Durante su fabricación, la aleación Excel es sometida a tratamientos termo-mecánicos que producen una microestructura alargada en la dirección longitudinal con alta densidad de dislocaciones, consistente en granos αZr rodeados por una red fina de fase βZr retenida. La microestructura observada es similar a la encontrada en la aleación Zr-2.5Nb [4,16]. La relación de orientación entre ambas fases mayoritarias corresponde a la de Pitsch-Schröder [52], esto es el plano $(10\bar{1}0)_\alpha \parallel (110)_\beta$ y la dirección $[1\bar{2}10]_\alpha \parallel [001]_\beta$.

En la Figura 3.13 puede observarse en detalle la morfología alargada de las fases αZr y βZr del plano RC de la muestra as-received. Los granos βZr presentan mayor variación en grosor y continuidad que los granos αZr . El espesor medio de grano αZr y βZr en la dirección radial, se muestra en la Tabla 3.8. Los resultados se promediaron en base a 150 mediciones, realizadas en distintas zonas de un total de 5 láminas delgadas.

Cheadle [28] reportó el espesor medio de grano αZr en la dirección radial como de 620 μm , para el tubo de Excel N°254 trabajado en frío un 5%. El valor estimado en este trabajo es similar y la diferencia probablemente se deba al número de muestras analizadas. Se añade además información referida al espesor de grano βZr en Excel as-received que no figura en otras publicaciones.

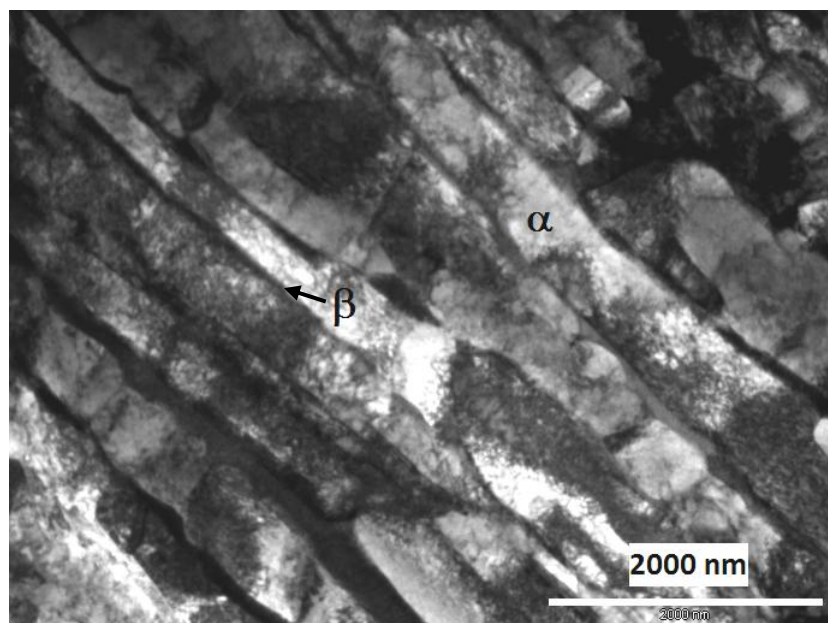


Figura 3.13 Micrografía TEM tomada a una magnificación de 16000X de una muestra de Excel as received.

Tabla 3.8 Espesor medio de grano en Excel as-received

Fase	Espesor (nm)
α Zr	439 ± 151
β Zr	91 ± 51

En las muestras as-received pudieron identificarse además de las fases mayoritarias α Zr (hcp) y β Zr (bcc), partículas ω Zr (hcp) (P6/mmm) de morfología cúbica e hidruros del tipo δ (fcc) con una estructura tipo agujas o plaquetas. El tamaño promedio de partícula ω medido fue de 16 nm, mientras que el largo y ancho de hidruros δ encontrados, fue de 624 y 30 nm respectivamente. En la Tabla 3.9 se presentan las mediciones realizadas sobre estas fases en Excel as-received.

Tabla 3.9 Tamaño de fases minoritarias en Excel as-received

Fase	Tamaño (nm)			
	Largo		Ancho	
ω	-		Media	16
			Mínimo	8
			Máximo	22
δ	Media	624	Media	30
	Mínimo	318	Mínimo	18
	Máximo	910	Máximo	50

A modo de ejemplo, en las Figura 3.14 y 3.15, se presentan algunas micrografías de la fase ω encontrada, donde puede apreciarse claramente la morfología cúbica de estas partículas.

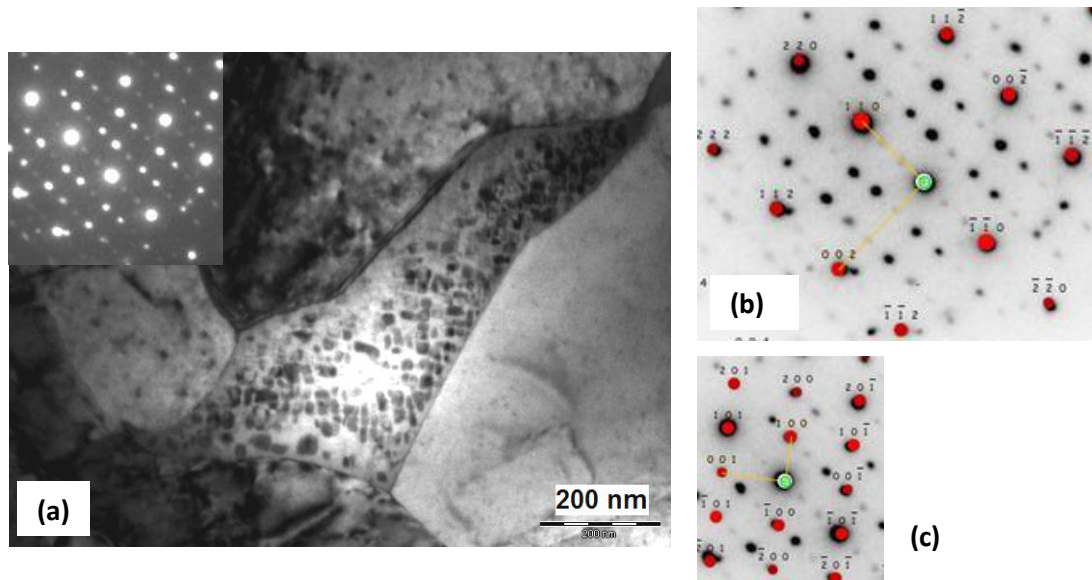


Figura 3.14 Muestra as-received RC (a) Partículas de fase ω de morfología cúbica formadas en el interior de grano β Zr. A la derecha esquemas aclaratorios del DP extraído de la zona central del grano β Zr. (b) ZA (ω): $[1\bar{2}10]$. (c) ZA (β): $[\bar{1}10]$. Las reflexiones adicionales pertenecen a la segunda variante de fase ω .

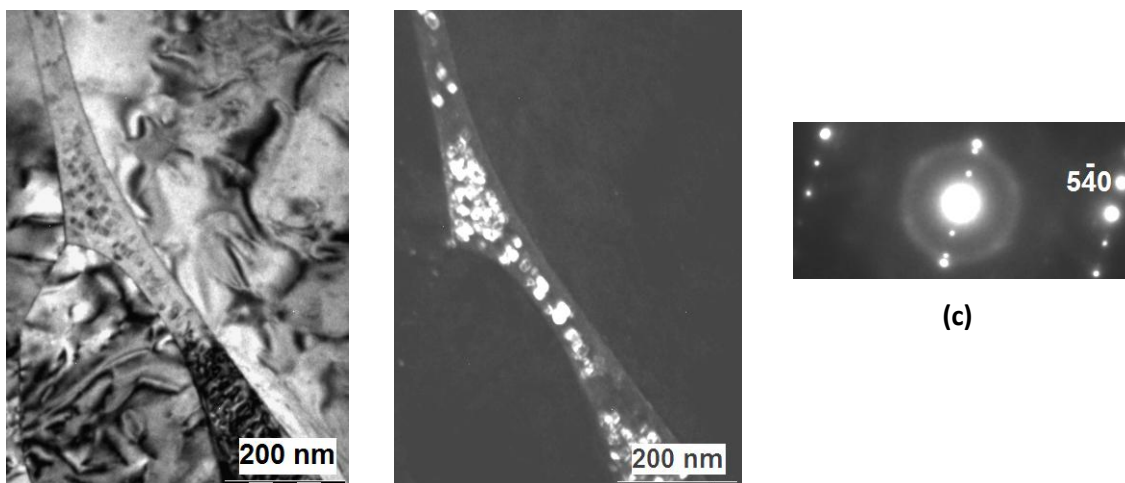


Figura 3.15 Muestra as-received RC. Imágenes BF (a) y DF (b) de partículas ω ubicadas en el interior de grano β Zr. La imagen DF se obtuvo de la reflexión $[5\bar{4}0]$ indicada en el DP (c). ZA (ω): $[12\bar{3}4]$.

Gran parte de los diagramas de difracción de electrones adquiridos de la fase β Zr de la muestra as-received de Excel, presentaron reflexiones adicionales originadas por las partículas ω en la matriz de β Zr. La interpretación de los mismos, requirió la identificación de los diagramas individuales de las fases β Zr (bcc) y de las dos variantes de la fase ω (hcp).

El análisis confirmó la relación de orientación $\{111\}_{\beta} \parallel (0001)_{\omega}$; $\langle \bar{1}10 \rangle_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega}$ entre la fase β Zr y ω , sugerida por Perkins en su estudio sobre la transformación de fase ω en aleaciones Zr-Nb [61].

El fenómeno de descomposición parcial de la fase metaestable β Zr en tubos de presión Zr-2.5Nb, es ampliamente conocido [16, 17,62]. Cuando la fase β Zr es recocida a temperaturas por debajo de los 600°C, se descompone en partículas ω (hcp) agotadas en Nb y Mo, y la fase β Zr remanente se enriquece en estos elementos (β enriquecida). De aquí que, el tratamiento térmico final de aliviado de tensiones a 400°C durante 24 horas, que recibe el material en su fabricación, propicie esta transformación.

Es sabido que la presencia de partículas ω en la microestructura de los tubos de presión tiene efectos sobre sus propiedades mecánicas. Cheadle y Aldridge [16] encontraron un aumento de la dureza en muestras de Zr-2.5Nb cuando son recocidas en el rango de temperaturas de 300 a 400°C, atribuyendo este endurecimiento por envejecimiento a los cambios sufridos en β Zr con la formación de partículas ω y fase β enriquecida. La alta resistencia que presentan los tubos de presión extrudados y trabajos en frío, estaría relacionada a la estructura “tipo material compuesto” de granos α dúctiles inmersos en una matriz dura y resistente compuesta por partículas ω y β enriquecida.

La presencia de fase ω en la aleación Excel as-received, sumada a la mayor fracción en volumen de fase β Zr, estimada en la sección 3.1.4, explican su mayor dureza respecto a la aleación Zr-2.5Nb estudiada por Ponzoni [38].

En la Figura 3.16 puede apreciarse como es la distribución de los hidruros precipitados en el interior de granos α Zr. Se observan conjuntos de hidruros δ paralelos con una morfología tipo placas y en dos orientaciones: paralelos a la interfase inferior α/α y a 66° de la misma. El largo de cada placa varía entre 600 y 750 nm, mientras que su ancho promedio es de 35 nm. Rotando el grano hidrurado de la Figura 3.16 respecto al ángulo α 3°, fue posible ubicar algunos hidruros en posición de Bragg (en condiciones de difracción), como se observa en la Figura 3.17. La indexación del DP obtenido de la zona señalada, coincide con hidruros δ , los cuales se observan como placas paralelas. La imagen DF (b) se obtuvo de la reflexión (111) de la fase δ .

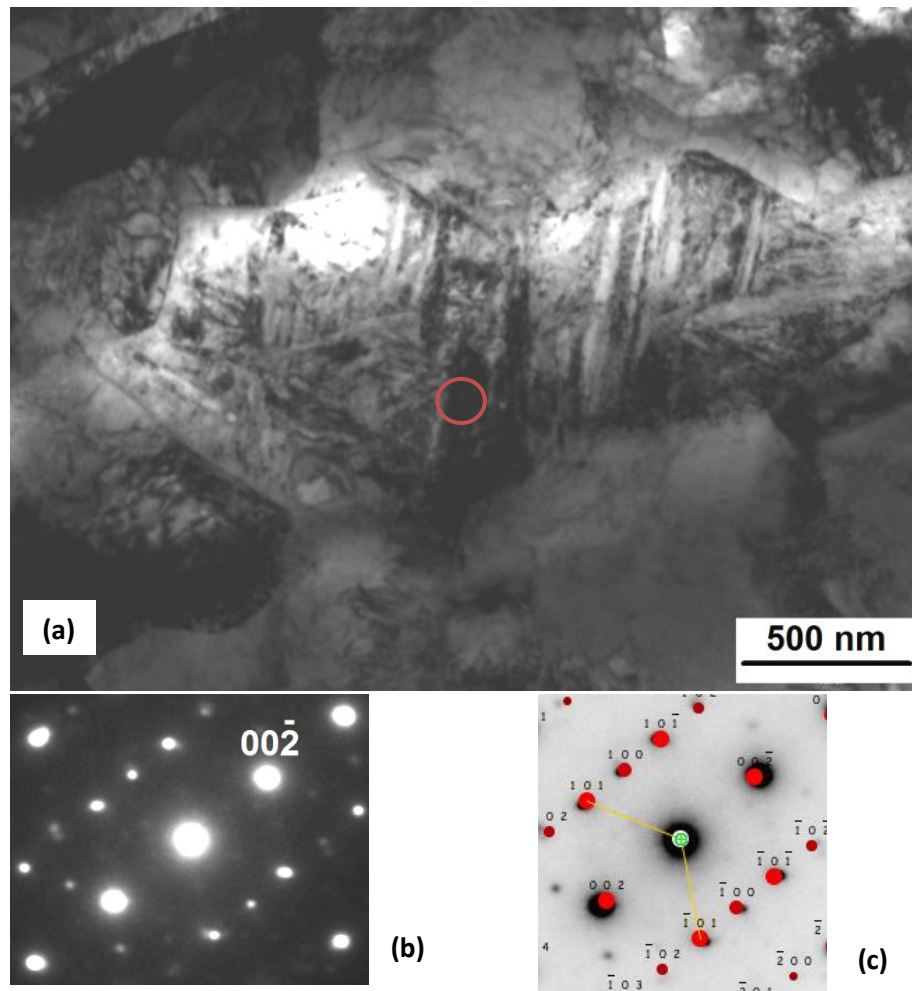


Figura 3.16 (a) Hidruros observados a 38000X en una muestra as-received RA. Se encuentran precipitados sobre αZr , con dos orientaciones distintas. El DP (b) se extrajo de la zona indicada y corresponde a αZr . ZA (α): $[1\bar{2}10]$. (c) Esquema aclaratorio del DP.

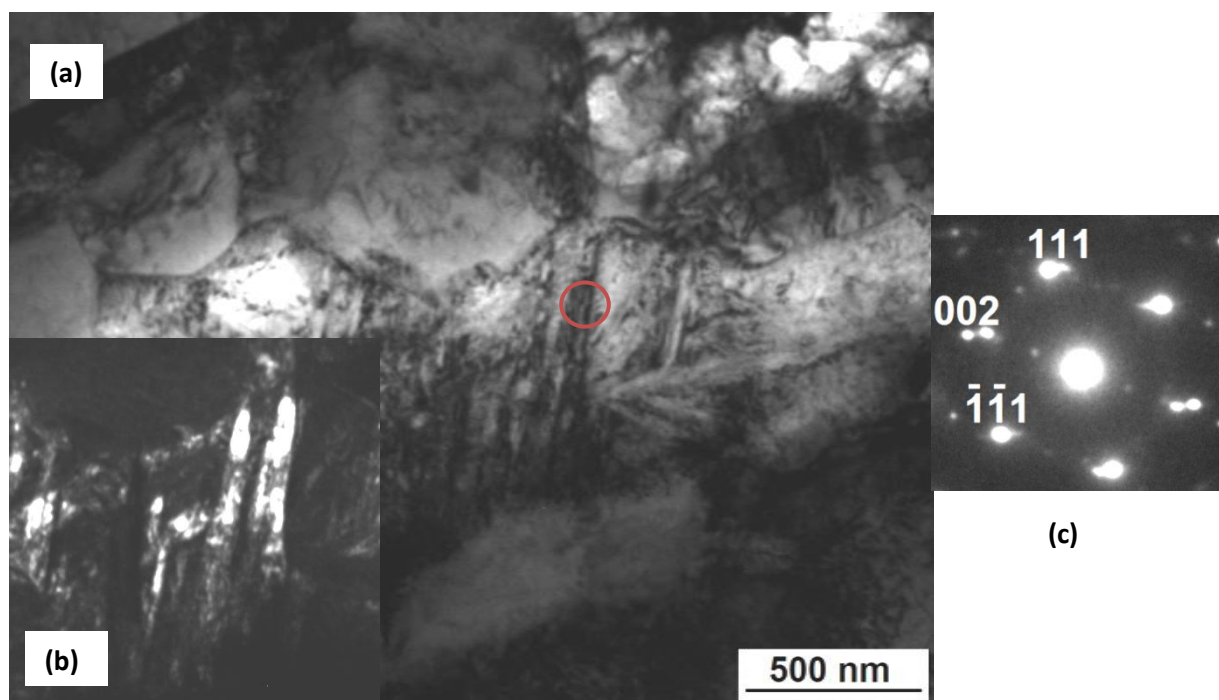


Figura 3.17 (a) Mismo grano α Zr hidrurado de la Figura 3.16 rotado 3° respecto al ángulo α . (b) Imagen DF de un conjunto de hidruros δ . La misma se obtuvo de la reflexión $(111)_\delta$ del DP presentado en (c) ZA (δ): $[1\bar{1}0]$.

La precipitación de los hidruros tiene lugar tanto en la fase α Zr como en la fase β Zr, como se muestra en la Figura 3.18. La indexación del diagrama de difracción obtenido de la zona del grano señalada en la imagen de campo claro, permitió la identificación de las 2 fases presentes: hidruros tipo δ en una matriz β Zr. Los hidruros ubicados en parte superior del grano β Zr presentan una morfología tipo aguja de 28 nm de ancho y 170 nm de largo, mientras que los hidruros situados en la parte inferior son placas de mayor tamaño promedio, con 73 nm de ancho y 657 nm de largo.

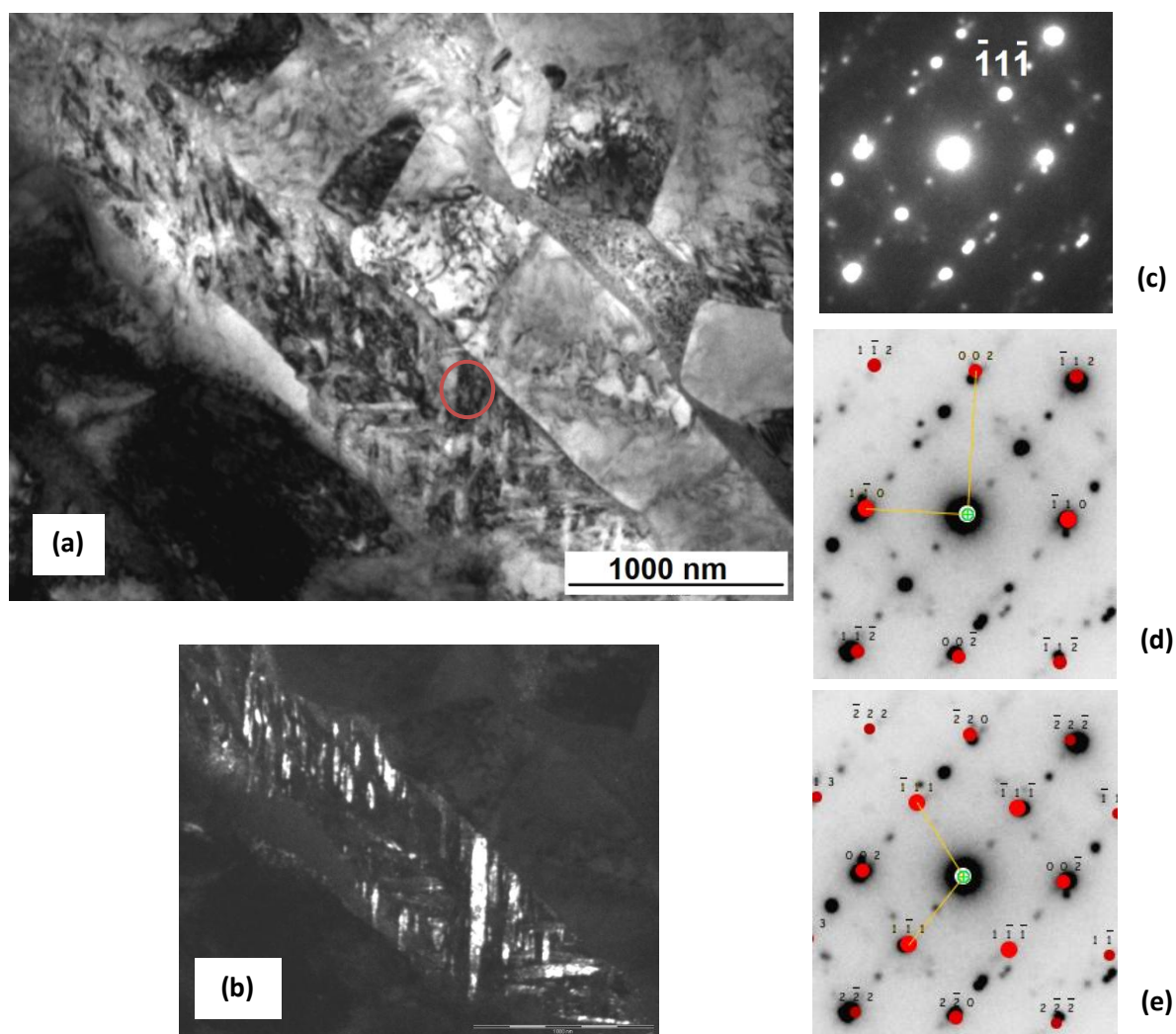


Figura 3.18 (a) Micrografía BF de hidruros precipitados en el interior de granos αZr y βZr . (b) Imagen DF obtenida de la reflexión $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de la fase hidruro. Se observan agujas paralelas de hidruros δ (en la zona superior y central) y placas formando arreglos a 90° (zona inferior del grano) (c) DP de la zona señalada con un círculo en la imagen BF. (d) Esquema aclaratorio de la indexación del DP de fase βZr con ZA (β): $[110]$. (e) DP indexado de los hidruros δ con ZA (δ): $[110]$.

Como se mencionó en la sección 3.1.1, es esperable que ocurra la precipitación de hidruros en Excel as-received, puesto que su concentración de H ronda las 28 ppm, valor que supera ampliamente la solubilidad sólida terminal del H a temperatura ambiente, estimada en 1 ppm [39,50]. Por otra parte, las etapas de fabricación a las que se somete el tubo de Excel as-received, propiciarían una mayor formación de hidruros de equilibrio tipo δ , los cuales fueron vinculados a enfriamientos lentos y altas concentraciones de H [63,64].

Aunque las observaciones mediante microscopía óptica y SEM, sección 3.1.1, mostraron un gran número de hidruros macroscópicos compuestos de varias placas, mediante TEM se detectó un número mucho menor. Esto se debe a la acción del electropulido químico usado en la preparación de las láminas delgadas que desprende los hidruros macroscópicos (en la

escala del micrón). En la zona de playa de las láminas analizadas se observaron señales del desprendimiento y ruptura de hidruros a lo largo de los bordes de granos α/β .

La precipitación de hidruros δ ($ZrH_{1.5}$) en Excel fue reportada únicamente por Perovic y colaboradores [52] en 1983, en tubos de presión extrudados y tratados térmicamente. En ese trabajo se encontró que la nucleación de los hidruros ocurre en la interfase α/β y que su crecimiento se observa únicamente dentro de la fase α . Se reportaron dos relaciones de orientación con la matriz α : 1) los planos $(1\bar{1}1)_\delta \parallel (0001)_\alpha$ con las direcciones de empaquetamiento compacto $[011]_\delta \parallel [1\bar{1}20]_\alpha$; 2) los planos $(001)_\delta \parallel (0001)_\alpha$ con las direcciones $[110]_\delta \parallel [1\bar{1}00]_\alpha$.

En las muestras as-received e hidruradas de Excel se observaron mayoritariamente hidruros tipo intragranular, es decir precipitados dentro de los granos. Por otra parte el análisis de los DP, permitió verificar que el plano $(111)_\delta$ es casi paralelo al $(0001)_\alpha$ siendo la direcciones $[1\bar{1}0]_\delta$ y $[1\bar{2}10]_\alpha$ casi paralelas. La relación de orientación entre el hidruro δ y la matriz α resultaría: $(111)_\delta \parallel (0001)_\alpha$ con $[1\bar{1}0]_\delta \parallel [1\bar{2}10]_\alpha$, la cual coincide con la reportada por Perovic [52] para Excel y en otras aleaciones de Zr [65-68]. Por lo tanto el plano de hábito de los hidruros δ precipitados en granos αZr , corresponde al plano basal (0001) de la celda hexagonal.

Como ya se mencionó, la precipitación de hidruros δ , no sólo se limita a la fase αZr , sino que en granos βZr también se produce. Dado que la solubilidad del H en la fase β es mucho mayor que en la fase α [57], la precipitación de hidruros en aleaciones $(\alpha + \beta)$ es hallada frecuentemente en la fase α y en los bordes α/β [52,69-71]. Perovic y Weatherly [53] reportaron hidruros tipo γ en granos β/ω , en muestras de Zr-2.5Nb cargadas con 80 ppm de H.

En las muestras as-received de Excel analizadas, se corroboró un alto grado de descomposición de la fase β a ω y en muchos de esos granos se observaron hidruros precipitados, pero del tipo δ . Una explicación a este comportamiento, puede plantearse si se contempla la estabilidad termodinámica de los hidruros, considerándose el hidruro δ (fcc- $ZrH_{1.5}$) como una fase de equilibrio y el hidruro γ (fct- ZrH) una fase metaestable [63,64,72,51]. Es probable, que los hidruros γ inicialmente formados en la fase β , evolucionen hacia una estructura δ de mayor contenido de H.

El aumento local de la concentración de H, puede explicarse teniendo en cuenta el gradiente de tensión que se establece en la fase βZr cuando se transforma a un estado β enriquecida, el cual genera una migración localizada de átomos de H. El gradiente de tensión surge de las diferencias en el parámetro de red de las fases involucradas, puesto las partículas ω formadas estarían en un estado de compresión mientras que la matriz β enriquecida que las rodea en tracción [53].

El microanálisis dispersivo en energía (EDS) de las fases mayoritarias observadas, permitió corroborar que la fase αZr es rica en estaño (Sn) y que en fase βZr se concentra el niobio (Nb) y el molibdeno (Mo).

Los espectros EDS típicos obtenidos de las fases αZr y βZr , en la muestra as-received y los resultados del análisis químico cuantitativo realizado sobre un total de 110 granos, en 5 láminas delgadas, se presentan en la Figura 3.19 y en la Tabla 3.10, respectivamente.

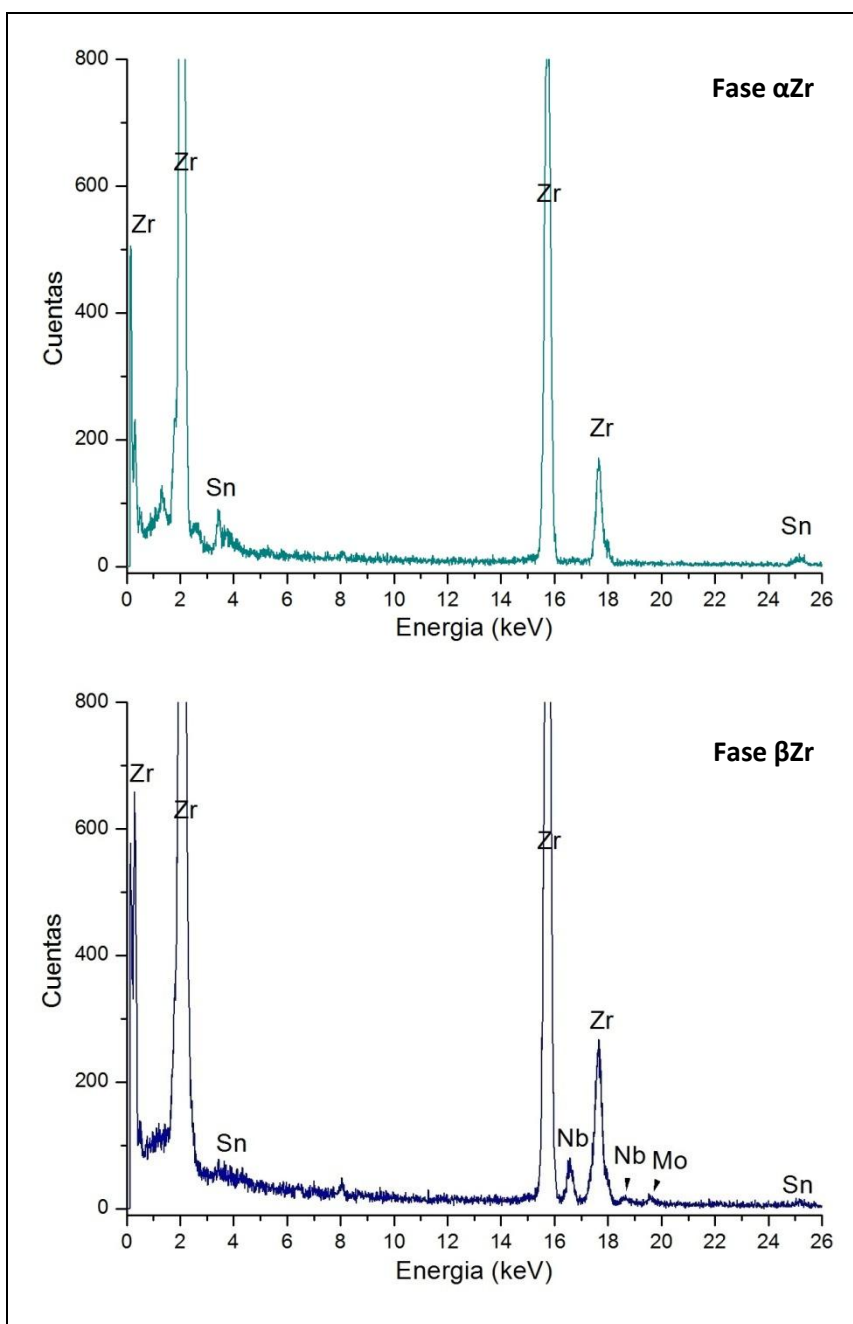


Figura 3.19 Espectros EDS típicos obtenidos de la fase αZr y βZr de muestras as-received de Excel.

Tabla 3.10 Composición química (%p) de las fases α Zr y β Zr en la muestra as-received

Elemento	Fase α Zr	Fase β r
Zr	$95,99 \pm 0,41$	$87,57 \pm 1,18$
Sn	$4,01 \pm 0,41$	$1,92 \pm 0,55$
Nb	-	$3,83 \pm 0,58$
Mo	-	$6,68 \pm 0,71$

En cuanto al análisis químico de los granos hidrurados encontrados, en la Figura 3.20 y Tabla 3.11 se presentan los resultados obtenidos en distintas zonas del grano matriz β Zr. El DP extraído de la matriz (zona A), presenta reflexiones tanto de la fase matriz β Zr como del hidruro. Dichas fases pueden apreciarse en las imágenes DF de la Figura 3.20 (b).

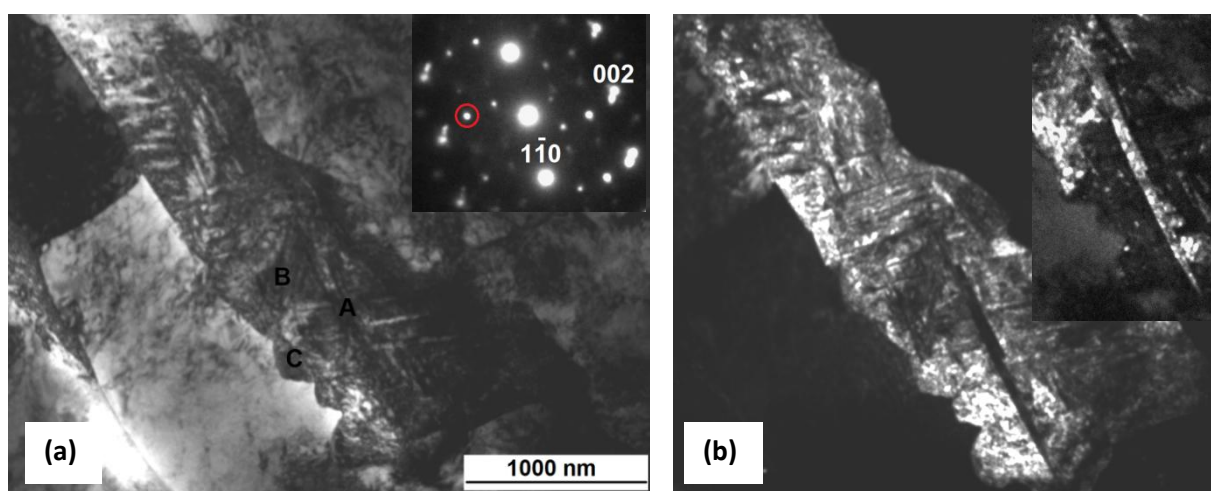


Figura 3.20 (a) Micrografía BF de grano hidrurado. (b) Imágenes DF obtenidas de una reflexión de la matriz (β Zr) y del hidruro (señalada con un círculo en el DP). ZA (β): [110].

Tabla 3.11 Composición química (%p) de las zonas señaladas en la Figura 3.20

Elemento	Zona A (%p)	Zona B (%p)	Zona C (%p)
Fe	-	0,3	0,3
Zr	94,9	87,6	88,0
Nb	2,1	3,5	2,7
Mo	-	5,6	6,1
Sn	3,0	3,0	2,9

De los resultados puede apreciarse que existe inhomogeneidad de composición química en la fase β Zr con hidruros precipitados. En la zona A, se recolectó información del hidruro (ver imagen DF) y de la matriz que lo rodea, siendo su contenido de Mo, inferior al límite detectable. En cambio, la composición química de las zonas B y C, son más similares a las encontradas en la fase β Zr, con la presencia de Nb, Mo y Fe, que se sabe son estabilizantes de esta fase y donde se encuentran en mayor proporción.

El motivo de las variaciones en la composición química a lo largo del grano hidrurado, está relacionado a la descomposición que experimenta la fase metaestable βZr , generándose dentro de la misma diversos productos (partículas ω y fase β enriquecida) con diferentes composiciones.

La baja solubilidad de elementos betágenos en la fase αZr pudo corroborarse con los datos extraídos de diagramas de equilibrio Zr-Nb [13], Zr-Mo [73] y Zr-Fe [74], siendo de 0,6 (T=620°C), 0,2 (T=738°C) y 0,02 %at (T=795°C). De aquí que, en los granos αZr , sus concentraciones estén por debajo del límite de detección de la técnica EDS.

En la fase αZr el único elemento de aleación detectado fue el Sn, el cual actúa como estabilizante de la fase y contribuye a su fortalecimiento por solución sólida [26].

El Fe se encuentra presente en el material como impureza de la fabricación y es sabido que se distribuye en las interfases α/α y α/β [17,75,76]. En cambio, en Mo y Nb fueron agregados a la aleación Excel para estabilizar su fase β y endurecerla mediante la posible precipitación de intermetálicos [26].

3.3.2 Muestras hidruradas

Las observaciones realizadas en las muestras de 31, 64 y 122 ppm de hidrógeno, permitieron la identificación de las fases αZr (hcp) y βZr (bcc) retenida, partículas ω (hcp) surgidas como producto de la descomposición parcial de βZr e hidruros tipo δ (fcc) y γ (fct). Se pudo detectar además inclusiones de siliciuros de Zr de una morfología característica.

Como en el caso de las muestras as-received previamente analizadas, se verificó la relación de orientación $\{111\}_{\beta} \parallel (0001)_{\omega}$; $\langle \bar{1}10 \rangle_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega}$ entre la fase βZr y ω .

La mayoría de los hidruros observados son del tipo δ y se encuentran precipitados tanto en granos αZr , βZr o sobre ambos. Presentan una morfología tipo plaquetas o agujas, las cuales se acomodan en paralelo y formando grupos. En algunos granos, se encontraron grupos de hidruros con diferentes orientaciones. Algunos ejemplos de arreglos de hidruros precipitados en las muestras hidruradas se presentan en la Figura 3.21.

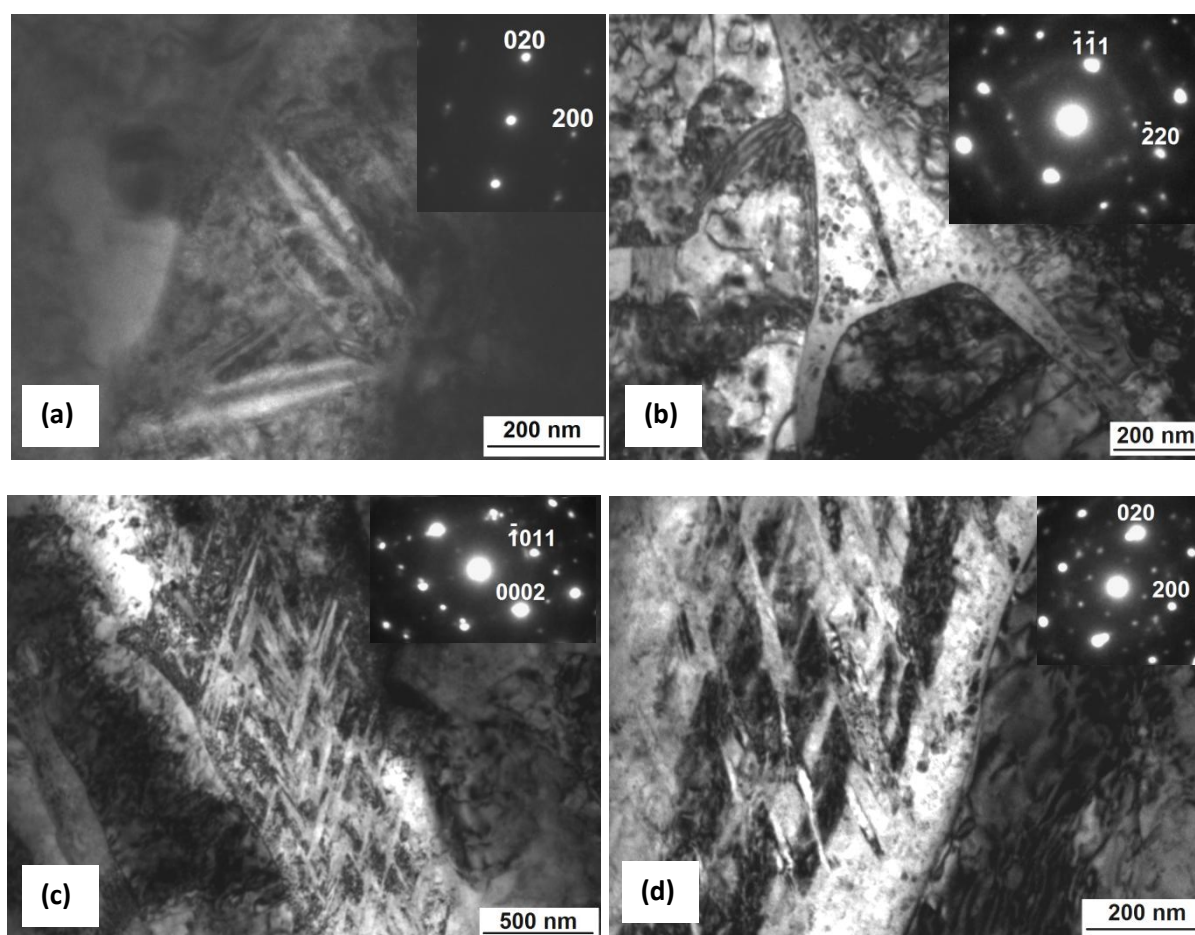


Figura 3.21 Granos hidrurados encontrados en muestras de Excel con cargas de hidrógeno de 31 ppm (a), 122 ppm (b) y 64 ppm (c,d). (a) Hidruros δ en grano αZr . $\text{ZA}(\delta)$: $[001]$. (b) Hidruro en el interior de grano βZr . $\text{ZA}(\delta)$: $[112]$. (c) Arreglos formados en grano αZr . $\text{ZA}(\alpha)$: $[1\bar{2}10]$. (d) Hidruros precipitados sobre granos αZr y βZr . $\text{ZA}(\delta)$: $[001]$.

La imagen de la Figura 3.21 (a) muestra dos conjuntos de hidruros δ orientados a $45-55^\circ$ respecto de la interfase α/α . En la imagen (b) puede observarse un único hidruro dentro de un grano βZr retenido en tres esquinas αZr . Notar además las partículas ω aledañas al hidruro.

Respecto a los hidruros encontrados del tipo γ (fct), se observaron sobre un grano αZr precipitados con dos orientaciones definidas, formando 90° entre sí. En las Figura 3.22 (a) y (b) puede visualizarse la morfología de estos hidruros. La imagen DF (c) se obtuvo de la reflexión $(\bar{2}00)$ del hidruro γ que además coincide con la reflexión $(01\bar{1}1)$ de la matriz αZr . En la misma imagen se observan brillantes los hidruros y zonas del grano matriz αZr .

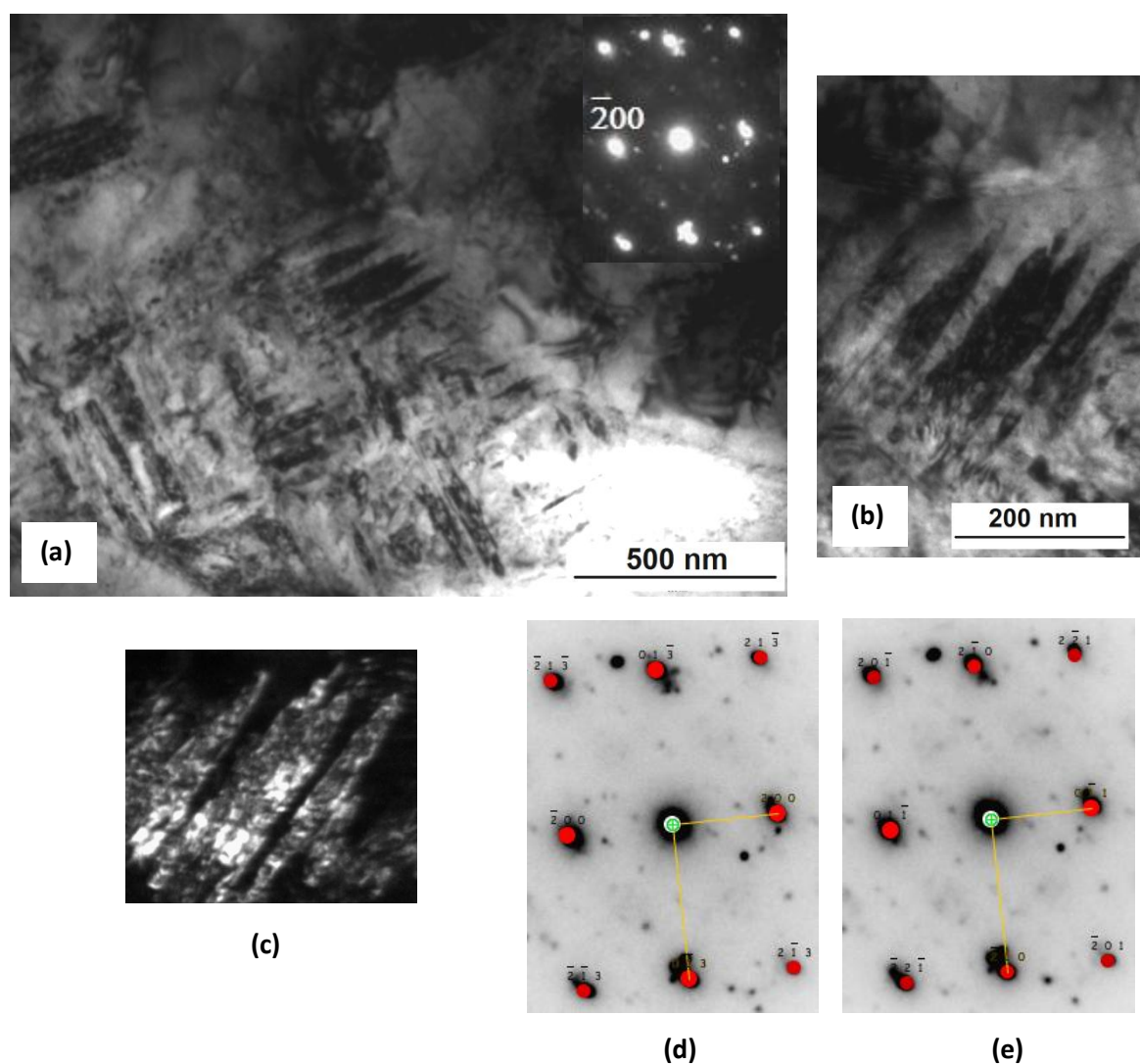


Figura 3.22 (a) Micrografía BF de hidruros y precipitados en el interior de grano αZr . (b) Imagen BF de una zona con hidruros en posición de Bragg, de la que se obtuvo el DP y la imagen BF (c). (d) Esquema aclaratorio de la indexación con el hidruro γ . ZA (γ): $[031]$. (e) Indexación con la fase αZr . ZA (α): $[01\bar{1}2]$.

En la Tabla 3.12 se presentan las mediciones de tamaño de un total de 50 hidruros, observados en las muestras hidruradas analizadas.

Tabla 3.12 Tamaño de hidruros en muestras hidruradas

Hidruros	Tamaño (nm)			
	Largo		Ancho	
δ	Media	574	Media	42
	Mínimo	188	Mínimo	14
	Máximo	1053	Máximo	68
γ	Media	357	Media	33
	Mínimo	300	Mínimo	23
	Máximo	429	Máximo	45

Los hidruros mayormente encontrados en las muestras hidruradas, son del tipo δ con una morfología tipo aguja y una relación de aspecto (largo/ancho) comprendida entre 13 y 15. Su precipitación ocurre intragranularmente, esto es, dentro de los granos αZr y/o βZr , y en muchos casos se observaron atravesando los bordes de grano e ignorando las interfases α/α y α/β .

La identificación de los granos hidrurados fue más rápida en las muestras hidruradas que el material as-received, debido a la mayor cantidad de hidruros precipitados y al consecuente aumento de la probabilidad de encontrarlos. Por otra parte, es importante tener en claro, que los hidruros grandes del orden del micrón, estudiados en la sección 3.1. con microscopía óptica y SEM, no son los mismos que se observan con TEM. Esto como ya se explicó, se debe al desprendimiento de los hidruros macroscópicos durante el pulido electroquímico. Con TEM fue posible visualizar fácilmente los hidruros mas finos y pequeños, con tamaños en la escala de nanómetro, que bajo el óptico no se alcanzan a resolver. De aquí se deduce que el tamaño real de las placas de hidruros en las muestras oscila entre las decimas y las decenas de micrón.

Es bien conocido que en tubos de presión de Zr-2.5Nb, los hidruros predominantes son del tipo δ , pues su equilibrio se ve favorecido ante velocidades de enfriamiento lentas, como un enfriamiento en horno o una parada de reactor. Las probetas hidruradas de Excel, ensayadas por el grupo DHM, de las que se obtuvieron las muestras analizadas en este trabajo, fueron sometidas a ciclos térmicos y a enfriamientos en horno, por lo que se esperaba que los hidruros encontrados sean del tipo δ . Sin embargo, en el plano RC de una muestra de 31 ppm de carga de H, con un contenido total de 59 ppm, se encontraron arreglos intragranulares de hidruros y con una relación de aspecto media de 11. Para poder dilucidar la aparición de hidruros y en esta muestra fue necesario revisar la literatura publicada sobre su precipitación en aleaciones de Zr.

Su estabilidad fue analizada exhaustivamente por Lanzani y Ruch [72] basándose en los resultados experimentales publicados hasta el 2002. En ese trabajo se determinó que la fase

y es metaestable en aleaciones de Zr de baja pureza (como Zircalloys), dado que no pudo corroborarse la reacción peritectoide $\alpha + \delta \rightarrow \gamma$, sugerida por otros autores [19,77]. Las autoras sugirieron en base a la evidencia experimental, que la fase γ puede considerarse de equilibrio en Zr de alta pureza y en Zr-2.5Nb [72].

Por otra parte, Neogy y colaboradores [71] en el año 2003 observaron mediante TEM hidruros γ precipitados en granos α Zr de muestras hidruradas de Zr-1Nb enfriadas rápidamente desde 400°C, con la siguiente relación de orientación respecto a la matriz α : $(0001)_\alpha \parallel (001)_\gamma$ con $[1\bar{2}10]_\alpha \parallel [1\bar{1}0]_\gamma$. Una relación similar había sido reportada años antes por Weatherly [78], en su estudio sobre la precipitación de γ en Zr de alta pureza con 40 ppm de H.

La presencia de hidruros γ estables en Zr-2.5Nb, fue comprobada por Perovic y Weatherly [53] en Zr-2.5Nb con la siguiente relación de orientación: $(111)_\gamma \parallel (112)_{\beta r}$ y $[001]_\gamma \parallel [110]_{\beta r}$ respecto a la matriz β enriquecida (βr). En ese trabajo las muestras analizadas fueron hidruradas con 80 ppm a 400°C y enfriadas lentamente. Si bien, por el tratamiento recibido se esperaría que se formen hidruros de equilibrio δ , el diagrama de difracción de electrones presentado muestra claramente la presencia de tres fases en simultáneo: hidruros γ en una matriz $\beta r/\omega$. Los autores concluyen que el patrón de precipitación de los hidruros en aleaciones α/β es muy sensible a los tratamientos térmicos que previamente recibe el material.

Finalmente, en un trabajo más reciente del año 2012 [51], se logró identificar mediante difracción de rayos X con luz sincrotrón, poblaciones estables de hidruros γ en Zr-2.5Nb as-received y recocido. Los autores analizaron el efecto de la resistencia mecánica de la matriz y la velocidad de enfriamiento (desde la temperatura de disolución de 350°C) en los hidruros precipitados. Detectaron que enfriamientos lentos promueven una elevada fracción de hidruros δ y baja o nula fracción de hidruros γ . Además sugirieron que la morfología de la fase β juega un rol importante en la estabilidad o metaestabilidad de los hidruros γ , debido a la mayor fracción en volumen de hidruros encontrada en las muestras recocidas respecto al material as-received.

La evidencia experimental publicada [78,71,51] sustentaría la formación de una pequeña fracción de hidruros γ en las muestras de Excel analizadas. El hecho de que los mismos, se hayan encontrado en una sola muestra, confirmaría que su precipitación se ve favorecida en determinadas condiciones y depende de numerosos factores; como el estado de tensiones de la matriz, la disponibilidad de H, la morfología y el grado de descomposición de la fase β , entre otros.

Los resultados promediados del análisis EDS, realizado sobre 3 láminas delgadas de cada una de las muestras hidruradas (31, 64 y 122 ppm de H) se presentan en la Tabla 3.13. En el caso de la muestra de 31 ppm de H, los resultados se promediaron sobre un total 80 mediciones y el error reportado corresponde a la desviación estándar. Cabe aclarar que en el análisis no se consideraron los granos con hidruros precipitados, que serán analizados más adelante.

Tabla 3.13 Composición química (%p) de las fases α Zr y β Zr en las muestras hidruradas

Elemento	Muestra 31 ppm H		Muestra 64 ppm H			Muestra 122 ppm H		
	Fase α Zr	Fase β Zr	Fase α Zr	Fase β Zr		Fase α Zr	Fase β Zr	
				con Fe	sin Fe		con Fe	sin Fe
Fe	-	-	-	0,4	-	-	0,7	-
Zr	96,44 $\pm$ 0,39	87,18 $\pm$ 1,18	95,6	86,7	87,8	96,2	86,1	88,0
Nb	-	3,32 $\pm$ 0,66	-	3,9	3,6	-	3,8	3,6
Mo	-	7,56 $\pm$ 0,70	-	7	6,4	-	7,5	6,6
Sn	3,55 $\pm$ 0,39	1,93 $\pm$ 0,37	4,4	2	2,2	3,8	1,9	1,8

La composición química de las fases en las muestras hidruradas fue similar a la estimada en las muestras as-received, Tabla 3.9. Nuevamente se corrobora una fase α Zr rica en Sn, y una fase β Zr que concentra los betágenos Nb, Mo y Fe. Los resultados son similares porque el proceso de carga de hidrógeno al que se somete las muestras se realiza a temperaturas muy inferiores a las de la transformación α Zr / α Zr + β Zr, reportadas entre 600 y 690°C para Excel [32], por lo tanto es esperable que no se produzcan cambios notables en la composición química global de las fases. Sin embargo, la fase β Zr presenta variaciones respecto a su concentración de Fe, que en algunos granos no alcanzó a detectarse pero en otros fue del 1,2% en peso. A modo de ejemplo, en la Figura 3.23 se presentan los espectros característicos de ambos casos.

Las variaciones en la composición química de la fase β Zr entre las distintas muestras, se explica teniendo en cuenta el nivel de descomposición que experimentan los filamentos β cuando se transforman en partículas ω y β enriquecida, generándose dentro de los mismos, zonas con diferentes concentraciones de betágenos.

Una tendencia similar se observó en las zonas con hidruros precipitados, por ejemplo en la muestra de 122 ppm de H se detectó hasta un 0,8% en peso de Fe, mientras que en las muestras de 31 y 64 ppm H su concentración no superó el límite de detección. La composición química promedio de algunos granos hidrurados analizados, puede visualizarse en la Tabla 3.14.

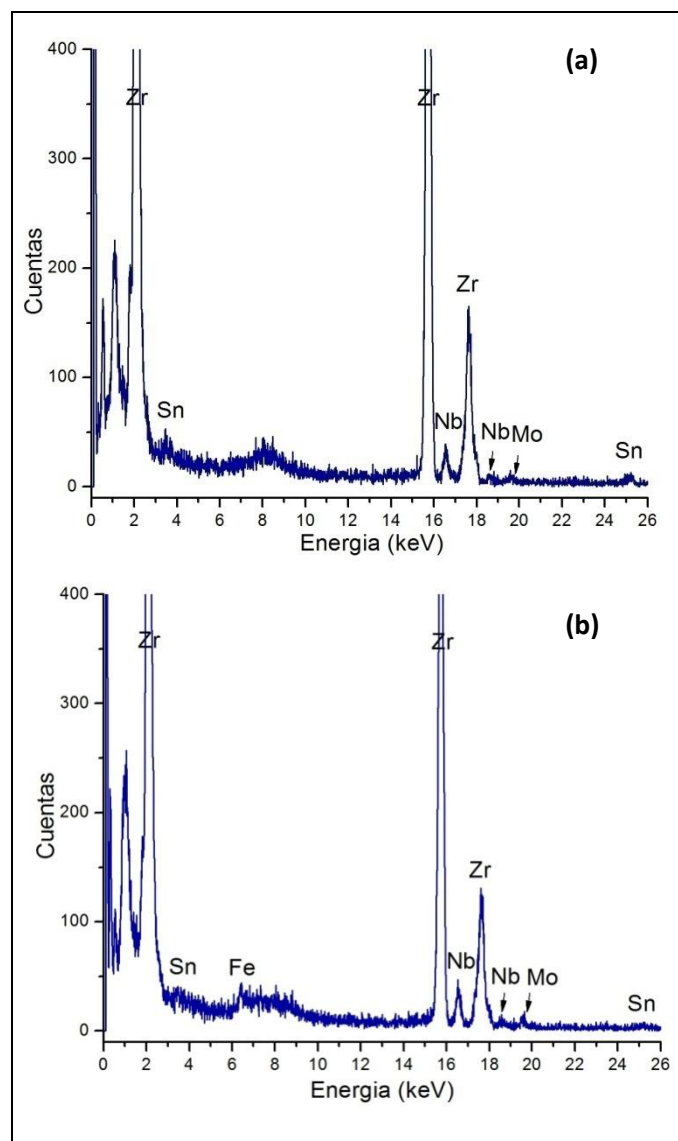


Figura 3.23 Espectros EDS obtenidos de la fase β Zr en la muestra de 122 ppm de H. (a) Sin Fe detectable (b) Con Fe detectable.

Tabla 3.14 Composición química (%p) de granos de fase β Zr con hidruros precipitados en muestras hidruradas

Elementos (%p)	Muestras hidruradas		
	31 ppm H	64 ppm H	122 ppm H
Fe	-	-	0,5
Zr	90,1	90,8	89,7
Nb	2,2	2,4	2,6
Mo	5,2	4,1	5,0
Sn	2,6	2,7	2,2

En la micrografía BF de la Figura 3.24, correspondiente a una muestra de 64 ppm, se observan varias plaquetas de hidruros del tipo δ precipitadas en un grano matriz. Los

resultados del análisis EDS, realizado en distintas zonas del grano matriz, se presenta en la Tabla 3.15. Las tres zonas analizadas (A, B y C) presentan una composición similar a la de la fase β , presentada antes en la Tabla 3.13, aunque con menor contenido de Nb y Mo.

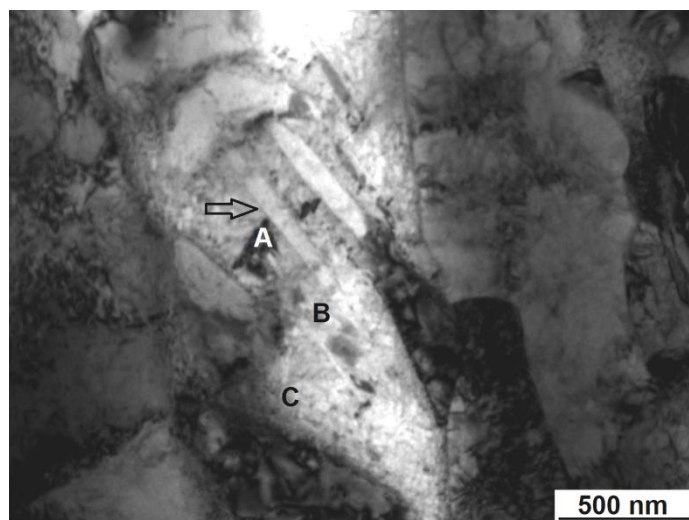


Figura 3.24 Micrografía de campo claro de una muestra de 64 ppm de carga de H. La flecha señala uno de los hidruros precipitados en la matriz β Zr.

Tabla 3.15 Composición química (%p) de las zonas señaladas en la Figura 3.24

Elementos	Zona A (%p)	Zona B (%p)	Zona C (%p)
Zr	91,2	89,3	92,2
Nb	2,2	3,1	1,7
Mo	4,0	4,9	3,5
Sn	2,6	2,7	2,6

Si bien el análisis de algunos DP adquiridos de los granos hidrurados permitió la identificación de la fase α Zr como matriz de los hidruros, los resultados EDS de la mayoría de estos granos con hidruros precipitados presentan elementos betágenos. La concentración promedio de los mismos resultó ser bastante inferior a la estimada para los filamentos β Zr libres de hidruros.

Por otra parte, analizando el espesor de los granos hidrurados, como el de la Figura 3.24, se aprecia que el mismo es muy superior al valor medio encontrado para la fase β , que para el caso de la misma muestra, está comprendido entre 60 y 200 nm aproximadamente. Por lo tanto, ese grano en particular, con un espesor de alrededor de 1000 nm, morfológicamente se asemeja a un grano α Zr pero químicamente es similar a la fase β .

Estas características, puede explicarse si se tiene en cuenta el efecto estabilizador del H en la fase β [19,79]. Es posible que la concentración de H en ciertas regiones de la fase α , propicie su transformación a la fase β . El crecimiento de los embriones de fase β formados implicaría

además la difusión de elementos beta-estabilizantes desde los granos β aledaños, generándose zonas diluidas en Nb, Mo y Fe en los antiguos granos α .

En el trabajo de Tewari y colaboradores [79] se propuso un mecanismo similar de transformación $\alpha \rightarrow \beta$, para explicar la precipitación de hidruros y en estas fases.

En las muestras hidruradas de Excel además se encontraron inclusiones alargadas ricas en Zr y Si, tal como la mostrada en la micrografía BF de la Figura 3.25, donde puede apreciarse claramente su forma alargada de extremos redondeados. El análisis del DP obtenido de la misma, mostró que la estructura cristalina de la partícula de siliciuro es consistente con SiZr_3 ($\text{P4}_2/\text{n}$) perteneciente al sistema tetragonal.

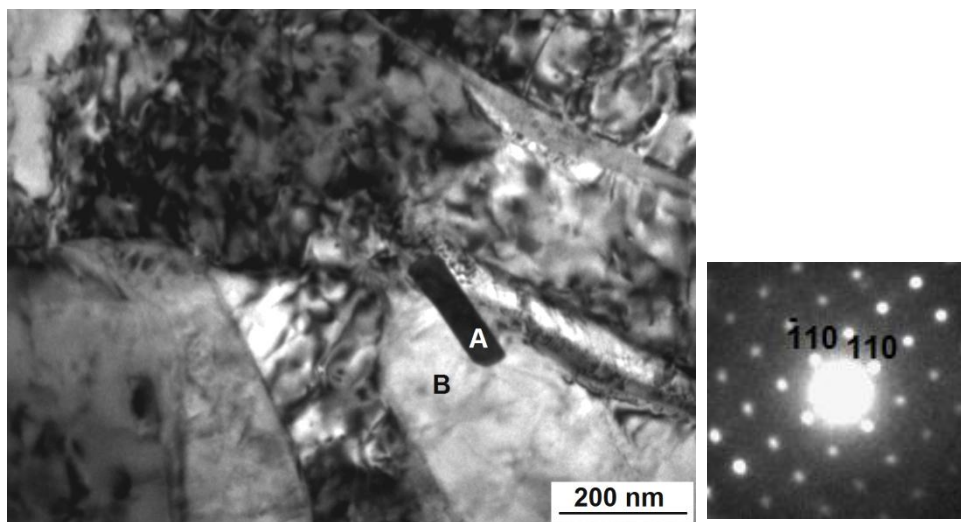


Figura 3.25 Siliciuro de Zr precipitado sobre granos αZr y βZr . ZA: [001].

En la Figura 3.26 se muestran los espectros de energía superpuestos y la composición química, de la parte inferior del siliciuro (zona A en negro) y del grano αZr adyacente (zona B en verde), obtenidos con un diámetro de haz de 25 nm.

La identificación del Si se realizó por su línea K a 1,8 keV, que se encuentra muy cercana a la línea L del Zr. Además de los elementos constitutivos del siliciuro, se detectaron líneas correspondientes al Sn, Nb y Fe provenientes de la interfase siliciuro/matriz.

Realizando un análisis global de los espectros de energía de todos los siliciuros observados, se detectó Nb con valores comprendidos entre 1,3 a 1,9% en peso, mientras que el Fe pudo identificarse sólo en algunos con valores entre 0,3 y 0,5% en peso.

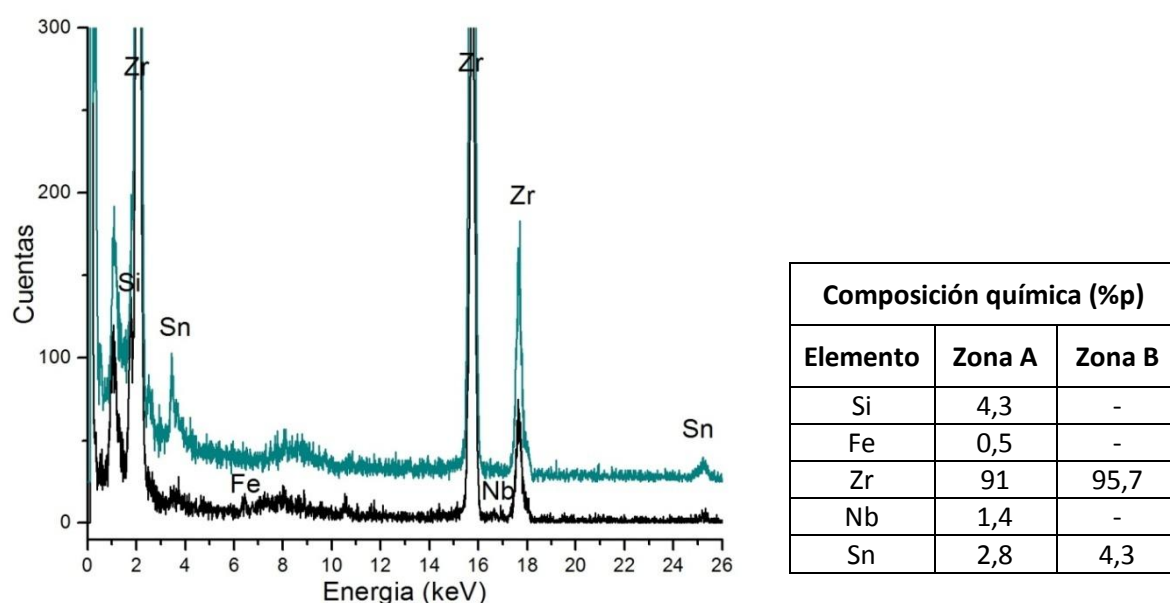


Figura 3.26 Espectros EDS y composición química de un siliciuro de Zr y su matriz (muestra de 144 ppm de H).

En la Figura 3.27 se presentan algunas imágenes de los siliciuros observados en las muestras hidruradas de Excel, formados tanto en granos α Zr, β Zr o sobre ambos.

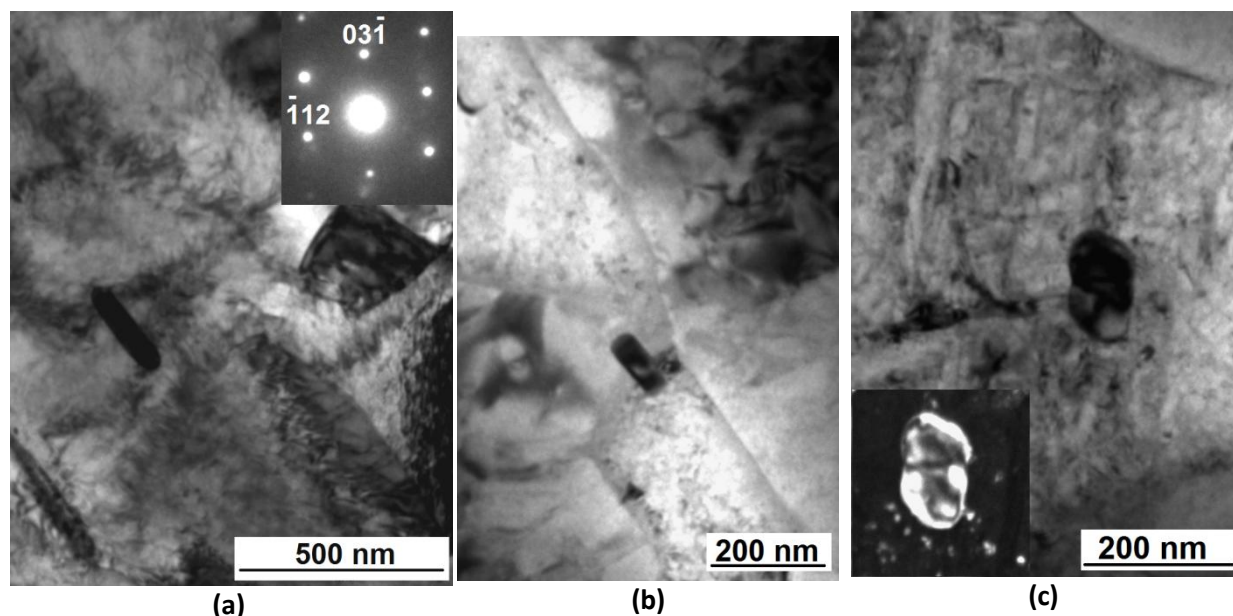


Figura 3.27 Micrografías de siliciuros de Zr encontrados en la muestra de 144 ppm de H. (a) Precipitado en el interior de grano α Zr, ZA (SiZr_3): [713]. (b) Ubicado en la interfase α Zr/ β Zr. (c) Formado en el interior de un grano β Zr con hidruros.

En todas las muestras hidruradas analizadas se contabilizó un total de 9 siliciuros, con una morfología alargada de extremos redondeados. En la Tabla 3.16 se presentan los tamaños de de partículas medidos. La relación de aspecto estimada a partir de estos resultados fue de 1:3 (ancho: largo).

Tabla 3.16 Tamaño de siliciuros en muestras hidruradas

Siliciuros	Tamaño (nm)			
	Largo		Ancho	
SiZr ₃	Media	209	Media	67
	Mínimo	95	Mínimo	48
	Máximo	487	Máximo	111

Los siliciuros de Zr son las inclusiones no metálicas más comúnmente encontradas en la aleación Zr-2.5Nb. Existen muy pocos trabajos publicados que reporten su presencia debido a la dificultad de encontrarlos mediante TEM, pues su fracción en volumen es muy baja.

Además existe cierta ambigüedad respecto a la clasificación de los siliciuros observados en Zr-2.5Nb. Griffiths y colaboradores [80] los reportaron como del tipo SiZr₄ utilizando un software de análisis instalado al equipo EDS pero en un trabajo más reciente de Lin y Perovic [81] se estableció que su estructura coincidía bien con SiZr₃, observación surgida del estudio de los diagramas de difracción de electrones junto a los datos cristalográficos reportados para sistemas Si-Zr [82].

La estructura cristalina de los siliciuros presentes en las muestras de Excel analizadas, concuerda con la reportada en [81], siendo identificada como SiZr₃, perteneciente al sistema tetragonal (P4₂/n) con parámetros de red a=1,01 nm y c=0,545 nm.

Debido al pequeño tamaño de las partículas, es difícil hacer un análisis cuantitativo de su composición química sin interferencia de la matriz. Por esta razón los espectros adquiridos de los siliciuros contienen información proveniente de los granos circundantes, como el Sn, que está presente tanto en la fase α Zr como en β Zr. Además, se detectó segregación de Nb y Fe en la interfase siliciuro/matriz, lo cual coincide con lo publicado para Zr-2.5Nb [80,81].

El estudio de siliciuros en la aleación Excel es de importancia pues se ha sugerido que en tubos de presión, su cantidad estaría relacionada a diferentes niveles de “pickup” de deuterio en las condiciones de operación [83].

En este trabajo se están reportando las primeras observaciones de siliciuros de Zr encontrados en la aleación Excel.

3.3.3 Muestras Tratadas Térmicamente

➤ Muestra tratada a 750°C durante 30 minutos

En la Figura 3.28 (a) puede apreciarse a una magnificación de 16000X la microestructura que presenta la muestra que fue tratada a 750°C durante 30 minutos y enfriada lentamente en horno. Los granos blancos más anchos corresponden a la fase αZr mientras que los filamentos de fase β enriquecida se visualizan grises. A los fines comparativos, en la Figura 3.28 (b) se muestra una micrografía con la misma magnificación de la muestra as-received sin tratamiento térmico adicional (ST).

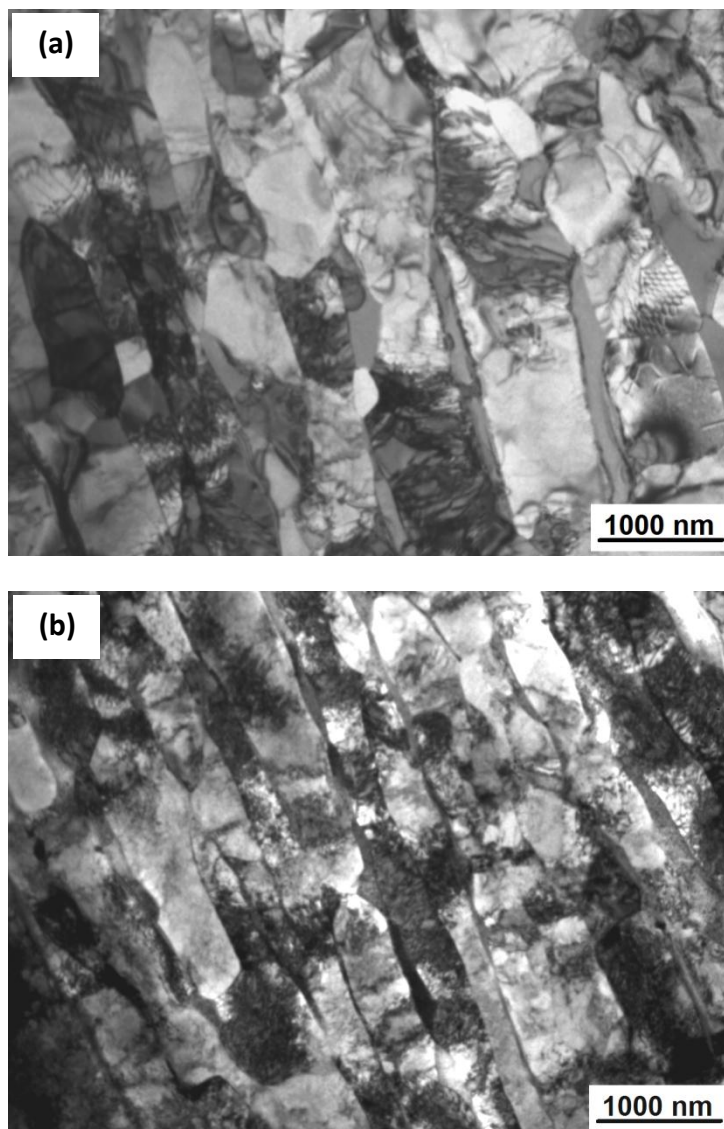


Figura 3.28 Microestructura de muestras RA tratadas a 750°C durante 30 min (a) y as-received ST (b).

De las imágenes se observa que el tratamiento térmico produce una disminución de la densidad de dislocaciones generadas durante la extrusión, lo que revela una recuperación de los granos. La fase β , que en la muestra as-received se observaba como filamentos delgados y continuos rodeando los granos αZr , luego de recibir el tratamiento térmico pierde la

continuidad en la dirección axial, formándose en algunas zonas granos de mayor espesor y menor largo. En los granos αZr , se visualiza un engrosamiento de su espesor, acorde a un proceso de crecimiento.

Estas observaciones pudieron confirmarse con mediciones de espesor de grano en la dirección radial, realizadas sobre 150 granos de cada fase en distintas zonas de un total de 3 láminas delgadas. Los resultados se presentan en la Tabla 3.17 y pueden compararse con los valores obtenidos para el material as-received presentado en la Tabla 3.8.

Tabla 3.17 Espesor medio de grano en Excel TT 750°C x 30 min

Fase	Espesor (nm)
αZr	701 ± 302
βZr	159 ± 96

Los filamentos de fase β además de estar engrosados, respecto al material as-received, se observan con segregaciones en sus bordes de grano. Por otra parte, se visualizan arreglos geométricos de dislocaciones en granos αZr y en algunas zonas se aprecian granos equiaxiales que perdieron la forma alargada respecto a la dirección axial, con tamaños comprendidos entre 700 a 2500 nm. A modo de ejemplo, en la Figura 3.29 se presentan micrografías que ilustran las características mencionadas.

Es sabido que la recuperación es un fenómeno térmicamente activado que depende fuertemente del porcentaje de trabajado en frío que presenta el material inicial, de sus tensiones internas y la textura cristalográfica.

Cheadle [84] en su estudio de la microestructura y propiedades mecánicas de aleaciones de circonio, observó que a temperaturas por encima de los 600°C, la recuperación de un tubo de Zr-2.5Nb trabajado en frío un 20%, se completa en pocas horas. Más precisamente, a una temperatura de 800°C y al cabo de media hora se logra una recuperación superior al 90%. Asimismo, el autor informa que la recrystalización por lo general se inicia sólo cuando la etapa de recuperación está casi completa, es decir luego de algunas horas a 600°C o al cabo de unos minutos a 800°C.

A partir de la información reportada para Zr-2.5Nb es posible prever que en el material Excel con un 5% de deformación en frío y posteriormente tratado térmicamente a 750°C durante media hora, se produzcan los fenómenos de recuperación y recrystalización. La disminución de la densidad de dislocaciones respecto al material sin tratar y la formación de nuevas configuraciones de baja energía, como las de la Figura 3.29 (b) son indicativos de la recuperación que se lleva a cabo en la microestructura. La recrystalización se hace evidente con la formación de granos equiaxiales libres de deformación como el mostrado en la Figura 3.29 (c). El mismo grano presenta además algunas bordes cóncavos, compatibles a un estado de crecimiento [85].

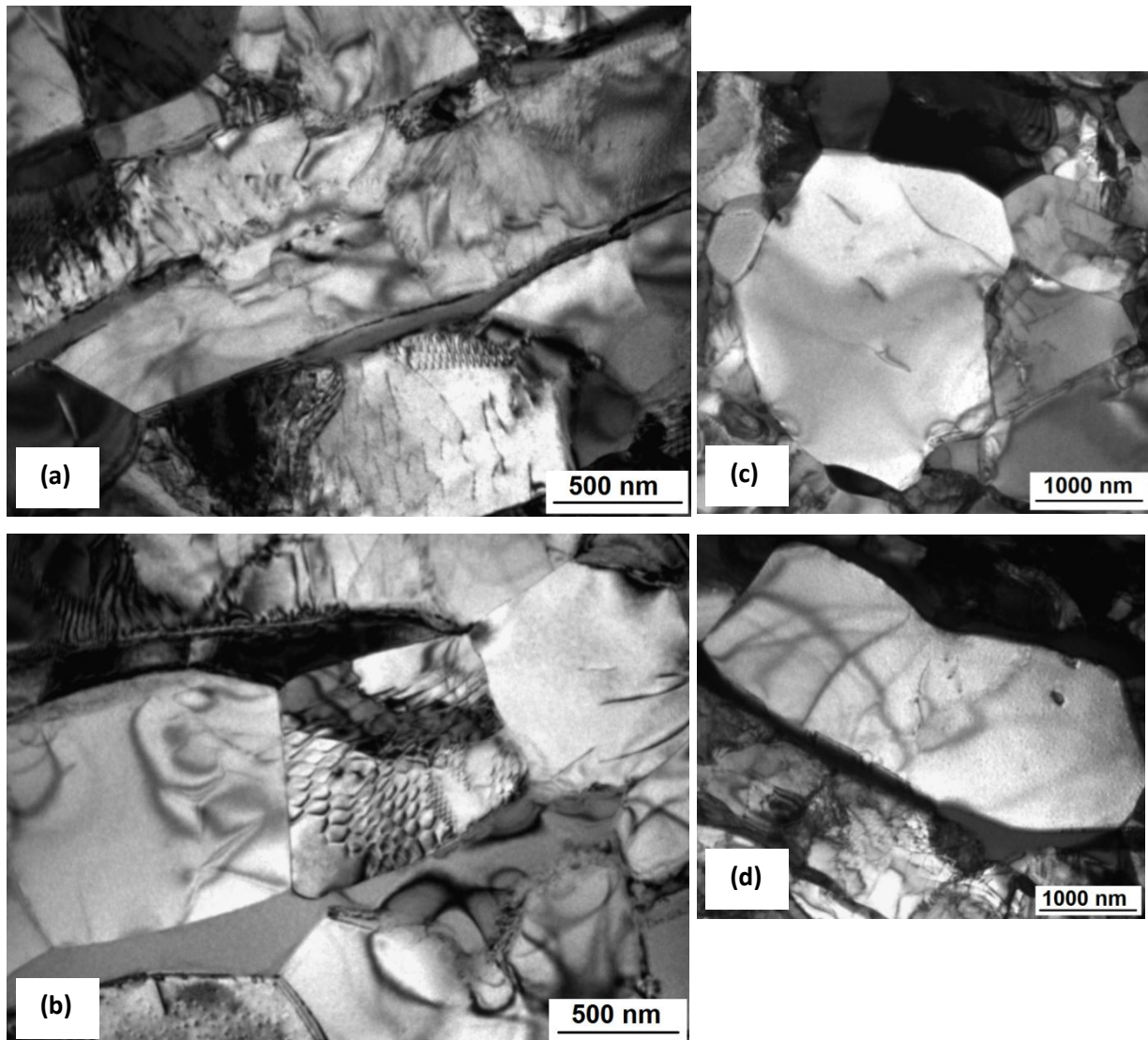


Figura 3.29: Imágenes BF de la muestra tratada a 750°C durante 30 minutos. Plano RA. (a) Grano β (gris claro) con segregaciones en sus bordes de grano (gris oscuro). Notar apilamiento de dislocaciones en el grano αZr vecino. (b) Arreglos hexagonales de dislocaciones en grano αZr . (c) Grano αZr equiaxial de tamaño muy superior al promedio: 3000 nm en la dirección R y 2500 nm en la dirección A. (d) Grano αZr de 1600 x 4700 nm, en la dirección R y A respectivamente.

En la Figura 3.30 puede apreciarse la diferente morfología de grano entre la zona superior e inferior. En la primera, la microestructura es delgada y alargada en la dirección axial, similar a la del material sin tratar, mientras que en la segunda, se observan varios granos equiaxiales de un tamaño muy superior al medio.

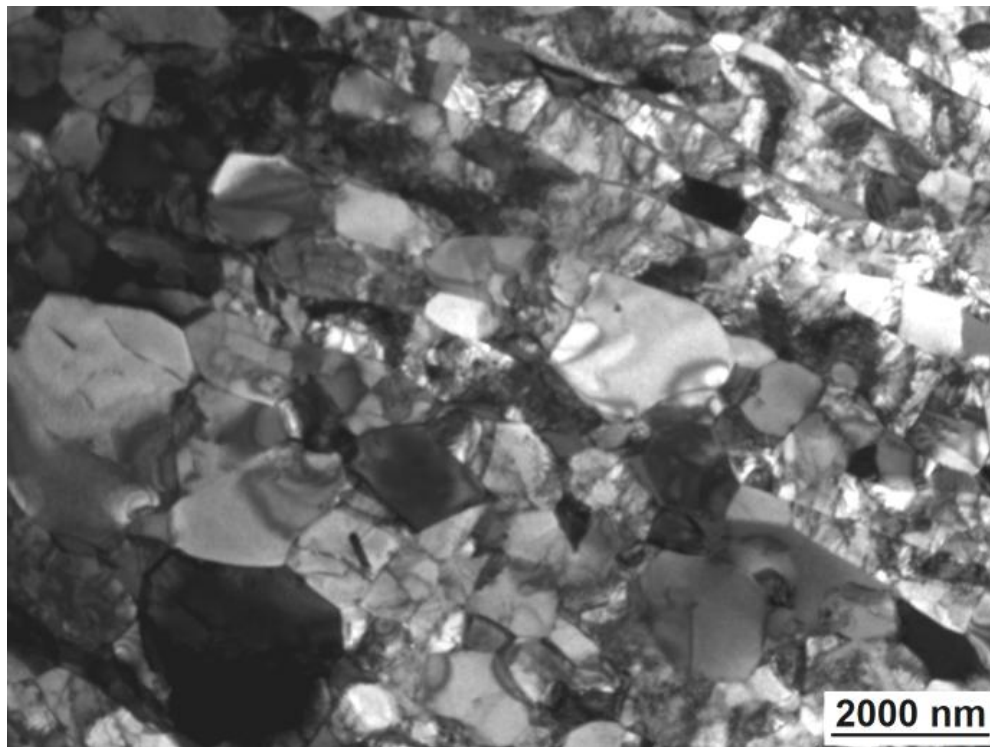


Figura 3.30 Microestructura de muestra RA de Excel TT a 750°C durante 30 minutos.

En relación a la fase ω , identificada fácilmente por su forma cubica en las muestras previamente analizadas, no pudieron ser detectadas. Sin embargo, los DP adquiridos de la fase β presentan indicios de la evolución que experimentan las partículas ω durante el tratamiento térmico a 750°C y posterior enfriamiento lento.

Tal es el caso del DP presentado en la Figura 3.31, adquirido del grano β de la parte central de la micrografía BF. En el mismo se observan halos difusos en los lugares donde aparecían las reflexiones de la fase ω . Ver el DP de la Figura 3.14 para comparar.

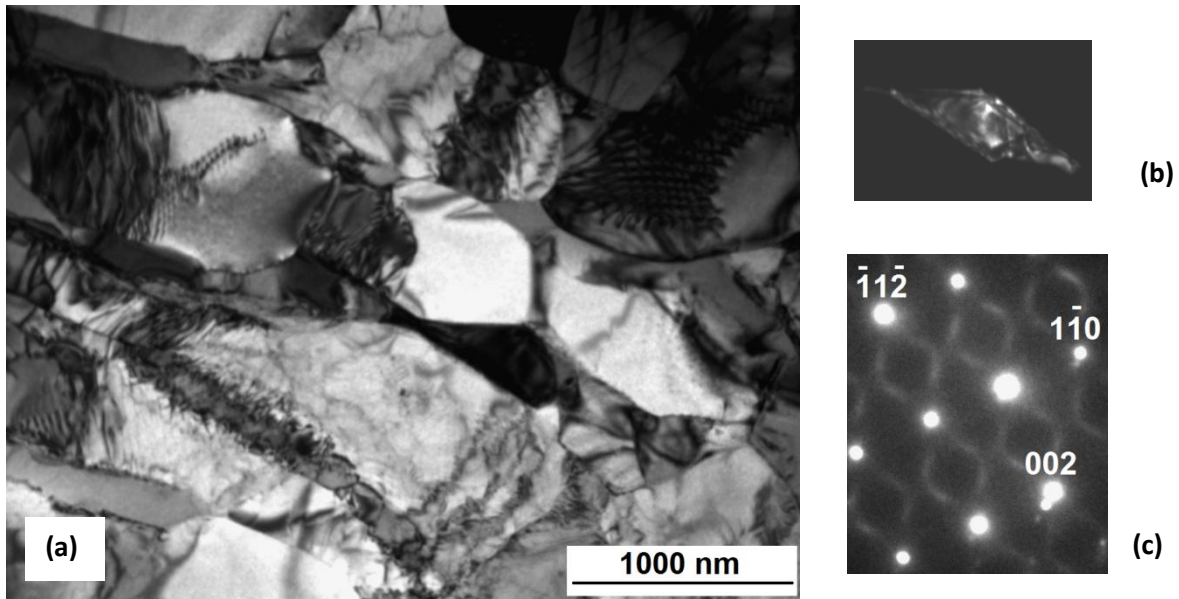


Figura 3.31: (a) Imagen BF con grano β en su parte central. Notar los arreglos de dislocaciones en los granos aledaños. (b) Imagen DF obtenida de la reflexión ($\bar{1}1\bar{2}$) señalada en el DP (c). ZA (β): $[110]$.

En su estudio de la metaestabilidad de la fase β , Dey [86] presentó una serie de diagramas de difracción de electrones mostrando las distintas etapas de formación de la fase ω a 300°C . El DP correspondiente a 30 minutos de permanencia a dicha temperatura es idéntico al presentado en la Figura 3.31 para la muestra tratada a 750°C y el DP obtenido luego 1000 minutos es muy similar al que se mostró para las muestras as-received en la Figura 3.14.

Relacionando los resultados de Dey con los de este trabajo, es posible inferir que durante el tratamiento térmico a 750°C se produce una desestabilización de la fase ω y la posible disolución de sus partículas, que se manifiesta mediante la pérdida de la morfología cubica y la consecuente disminución de su fracción en volumen respecto a la del material as-received. El tiempo que transcurre durante el enfriamiento lento en el horno y a temperaturas por debajo de los 600°C , no es suficiente para inducir la nucleación de nuevas partículas ω . Esto es esperable, pues es sabido que su formación se ve favorecida en tratamientos isotérmicos.

Los espectros característicos y los resultados del análisis EDS promediados en base a 25 mediciones de las fases αZr y β se presentan en la Figura 3.32 y en la Tabla 3.18, respectivamente.

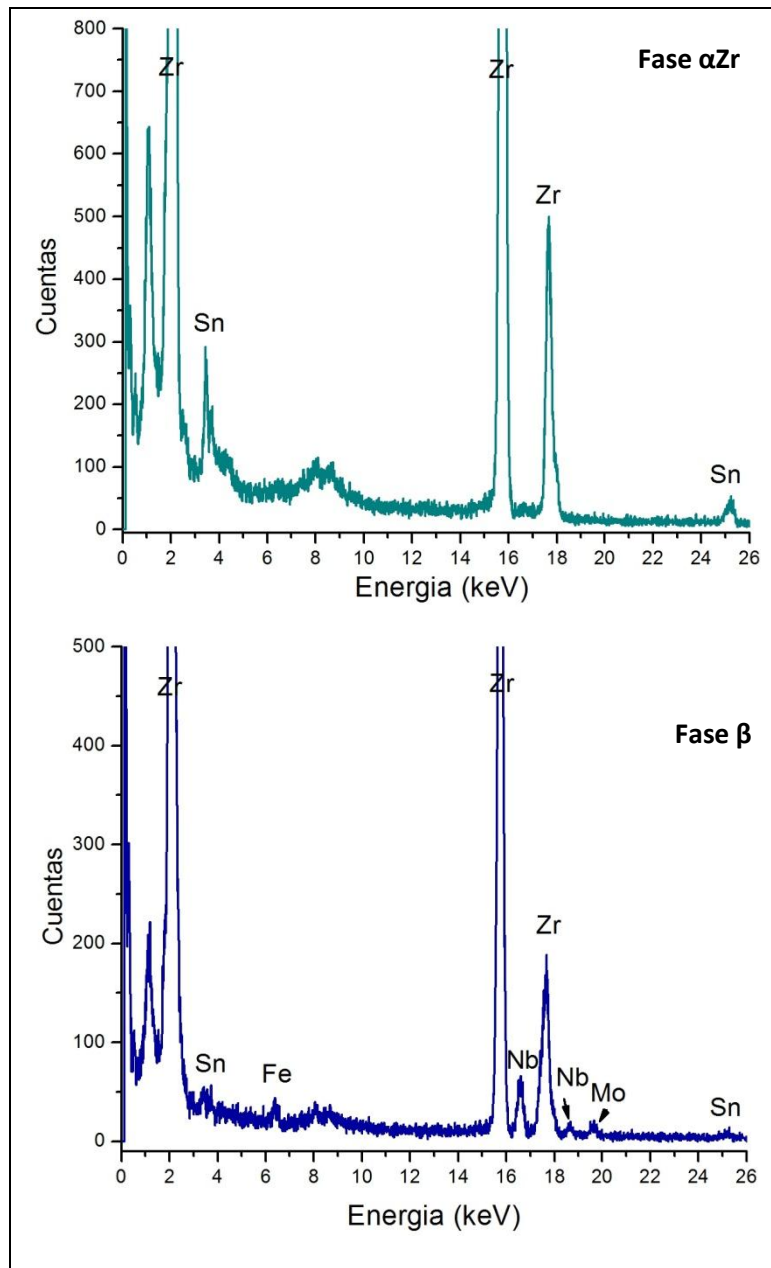


Figura 3.32 Espectros EDS típicos obtenidos de la fase α Zr y β de muestra TT a 750°C x 30 min.

Tabla 3.18 Composición química (%p) de las fases α Zr y β en la muestra TT a 750°C x 30 min

Elemento	Fase α Zr	Fase β
Fe	-	0,7
Zr	96,4	83,5
Nb	-	5,4
Mo	-	8,6
Sn	3,6	1,8

Comparando los resultados con los obtenidos para las muestras as-received de Excel (Tabla 3.9) pudo verificarse un mayor contenido promedio de elementos betágenos (Fe, Nb y Mo) en la fase β . El motivo está relacionado a la reducción en volumen que experimenta esta fase durante el tratamiento, observada mediante la pérdida de continuidad de los filamentos en la dirección L y su engrosamiento en la dirección R. De esta forma la disminución en volumen de fase β genera una concentración de betágenos en su interior. La composición química de dicha fase presenta variaciones importantes entre granos y por tal motivo se presentan los valores mínimos y máximos detectados en la Tabla 3.19.

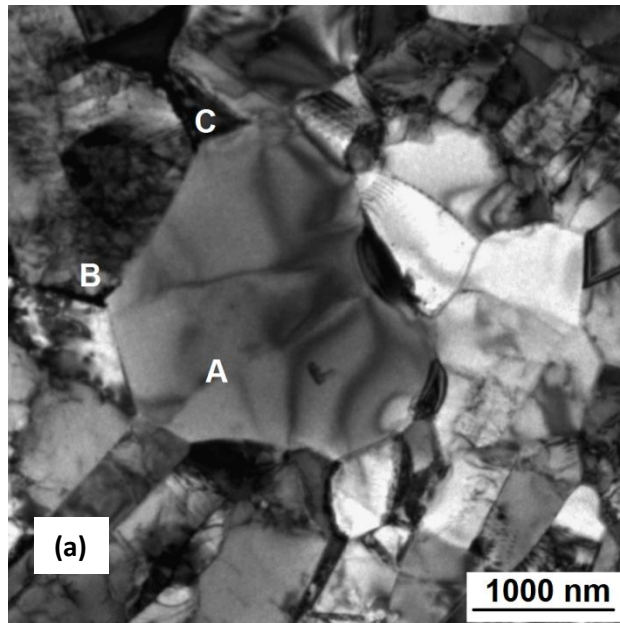
Tabla 3.19 Valores mínimos y máximos (%p) de elementos aleantes en la fase β de muestra TT a 750°C

Elemento	Mínimo	Máximo
Fe	0,4	1,3
Nb	2,2	6,2
Mo	5,3	10,3
Sn	1,1	2,8

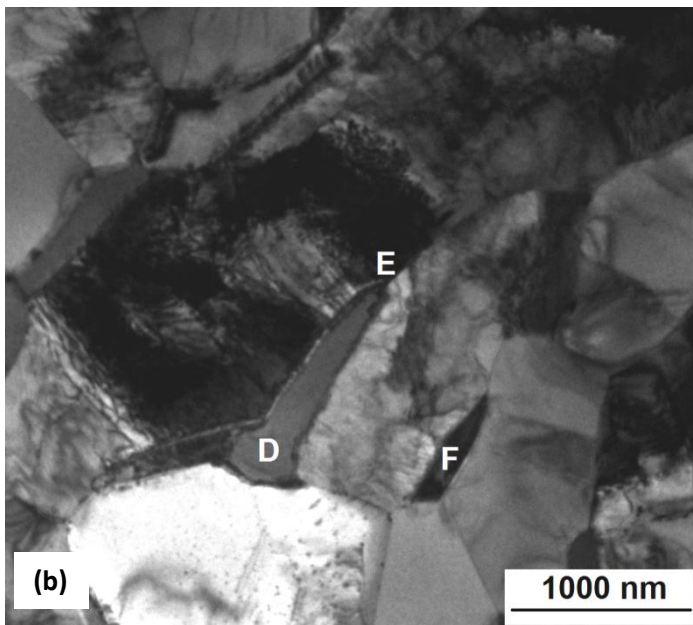
Las imágenes obtenidas de un total de tres láminas delgadas, permitieron visualizar la segregación de aleantes e impurezas en los bordes de grano. En la Figura 3.33 se presentan algunas micrografías y los resultados del análisis EDS realizado en distintas zonas. En particular, se detectó Cr en puntos triples de granos α Zr, como es el caso de la zona B en la micrografía superior. En la zona B también pudo apreciarse un alto contenido de Fe, Nb y Mo, superior al promedio encontrado en la fase β , ver Tabla 3.18. La composición química de la zona A es acorde a la encontrada en los granos α , mientras que en las zonas C, D, E y F la detección de elementos betagenos permitió la identificación de la fase β .

La segregación de aleantes e impurezas en algunas zonas podría ser una consecuencia de los cambios que experimenta la fase β Zr en su transformación hacia un estado β enriquecido durante el tratamiento térmico a 750°C. El mismo favorece el movimiento de los átomos hacia sitios energicamente favorables (bordes de grano y puntos triples) y la posible precipitación de intermetálicos ricos en betágenos en dichos sitios.

El Cr detectado en algunos puntos triples proviene de la esponja de Zr con la que se fabricó la aleación Excel, en la que se encuentra como impureza junto al Fe [26].



Composición química (%p)			
Elemento	Zona A	Zona B	Zona C
Cr	-	2	-
Fe	-	3,5	0,7
Zr	96,7	67,9	88,1
Nb		10,3	3
Mo	-	14,8	5,6
Sn	3,3	1,5	2,6



Composición química (%p)			
Elemento	Zona D	Zona E	Zona F
Fe	0,7	0,5	0,7
Zr	84,6	86,1	83,8
Nb	5,7	4,4	5,9
Mo	7,9	7	8,4
Sn	1,4	2	1,2

Figura 3.33: Composición química de fase α Zr (zona A), β (zonas C, D, E y F) y punto triple (zona B) en muestras de Excel TT a 750°C durante 30 minutos.

En cuanto a las inclusiones presentes, fue más sencillo visualizarlas debido a la menor densidad de dislocaciones en los granos. Se observaron algunos siliciuros de la misma estructura cristalina (SiZr_3) que los encontrados en las muestras hidruradas. En la Figura 3.34 se presentan algunas imágenes de campo claro y oscuro donde se aprecia su morfología alargada de extremos redondeados. La relación de aspecto estimada (ancho: largo) fue de 1:3,25, en base a los tamaños medios que se presentan en la Tabla 3.20.

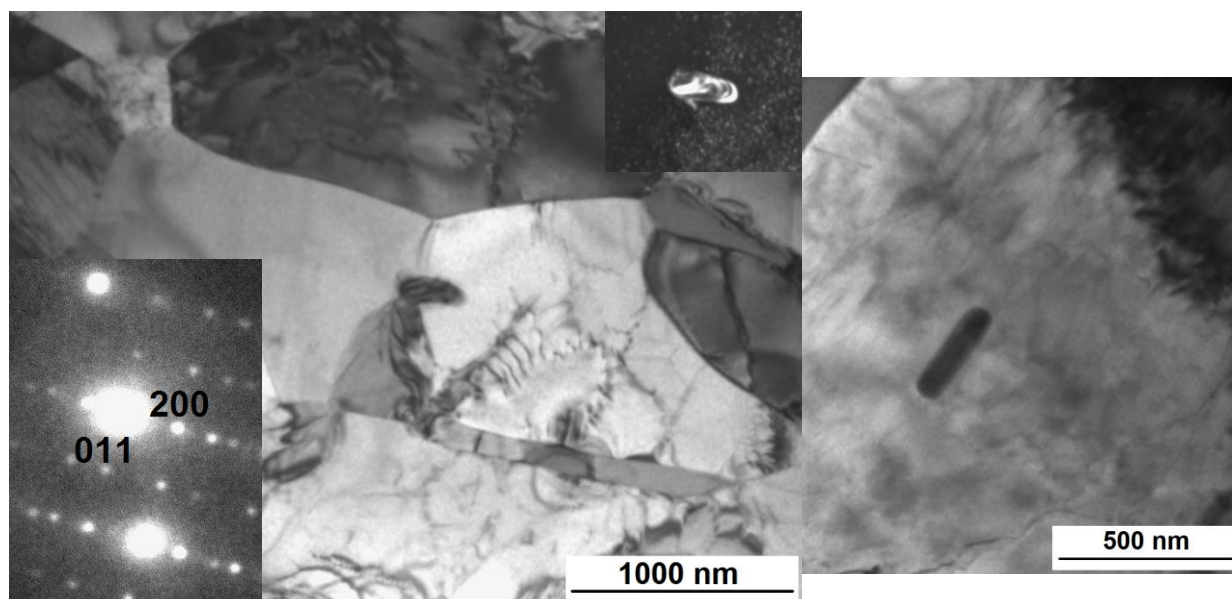


Figura 3.34 Siliciuros de Zr (SiZr_3) encontrados en la muestra TT a 750°C durante 30 minutos. La imagen DF se obtuvo de la reflexión (200) señalada en el DP. ZA: [011].

Tabla 3.20 Tamaño de siliciuros en muestra TT a 750°C x 30 min

Siliciuros	Tamaño (nm)			
	Largo		Ancho	
SiZr_3	Media	286	Media	88
	Mínimo	233	Mínimo	75
	Máximo	320	Máximo	125

Respecto a su composición química, el análisis realizado sobre un total de 5 siliciuros mostró además de los elementos constitutivos del siliciuro (Si y Zr) presentan Nb y Sn provenientes de la matriz αZr y de la interfase α/SiZr_3 , mientras que el Fe sólo se detectó en 2 de los siliciuros. En la Tabla 3.21 se presentan la concentración mínima y máxima de cada elemento en las 5 partículas encontradas.

Tabla 3.21 Composición química de los siliciuros en muestra TT a 750°C x 30 min

Composición química (%p)	Si	Fe	Zr	Nb	Sn
	3,6-5,8	0-0.3	91-92,6	1-1,4	1,8-3,5

➤ **Muestra tratada a 500°C durante 168 h**

En la Figura 3.35 puede apreciarse a una magnificación de 27500X la microestructura que presenta esta muestra.

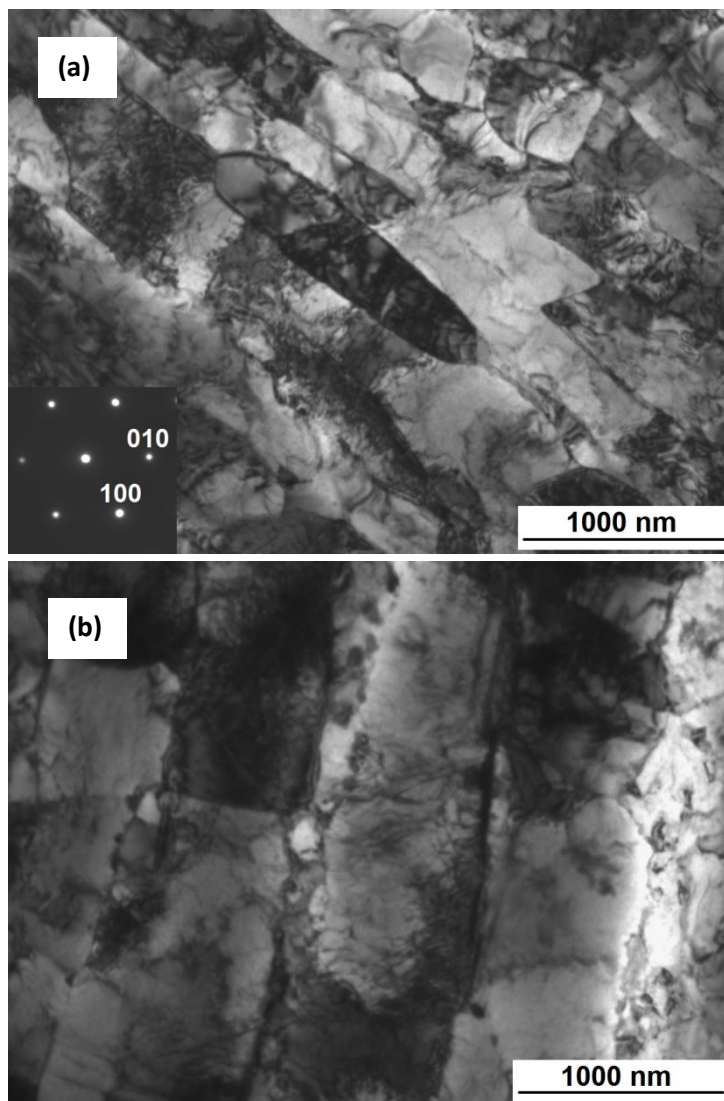


Figura 3.35 Microestructura de muestras RA tratadas a 500°C durante 168 h. (a) ZA (α): [0001].

El DP de la Figura 3.30 (a) fue adquirido del grano central y corresponde a un grano α Zr.

La observación global de estas muestras permitió corroborar que los granos conservan la morfología alargada en la dirección axial, producida en la etapa de extrusión. Sin embargo en algunas zonas se apreció la pérdida de continuidad de los filamentos β con la consecuente formación de partículas discretas en los antiguos bordes de grano α/β , como las mostradas en la Figura 3.35 (b).

Debido a los diferentes niveles de descomposición que presenta la fase β , las mediciones de espesor de grano en la dirección radial se realizaron únicamente sobre la fase α Zr. El valor

promedio obtenido se muestra en la Tabla 3.22 y es el resultado de 130 mediciones en un total de 3 láminas delgadas.

Tabla 3.22 Espesor medio de grano en Excel TT 500°C x 168 h

Fase	Tamaño (nm)
α Zr	539 $\pm$ 179

El resultado es similar al de las muestras as-received, corroborando que el tiempo y temperatura de este tratamiento térmico no son suficientes para producir cambios notables en el espesor y morfología de la fase α Zr, no así en la fase β que exhibe un importante cambio morfológico y químico, como se verá más adelante.

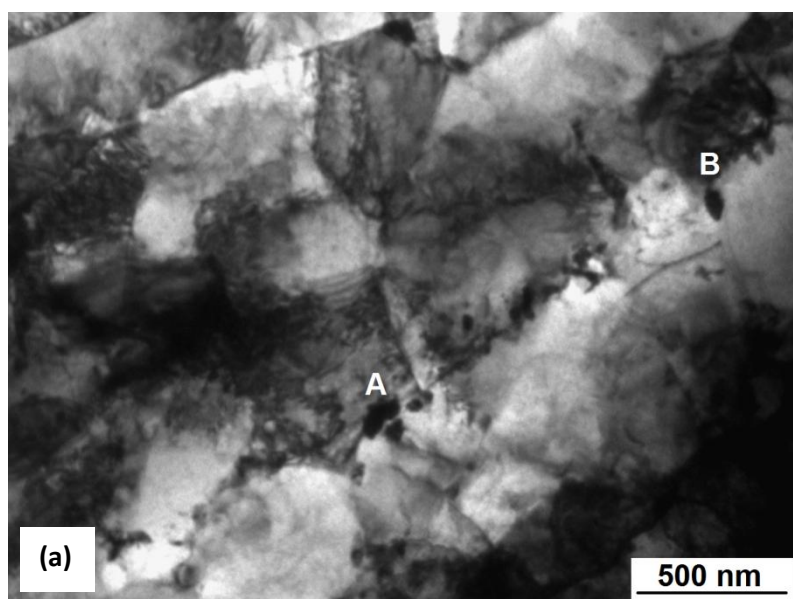
Por otra parte, la precipitación de partículas ω como producto de la descomposición de los filamentos β Zr metaestables no se observó en estas muestras, lo cual está de acuerdo con las curvas Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) planteadas para Zr-2.5Nb [66]. La permanencia a 500°C es lo suficientemente larga para lograr la evolución de las partículas ω , presentes al inicio, probablemente a fase α Zr y el enriquecimiento de la matriz β remanente en elementos betágenos.

Los espectros de energía obtenidos de la fase α Zr y de los filamentos β Zr que conservan su morfología alargada, son similares a los de la Figura 3.32. En la Tabla 3.23 se presenta la composición química estimada para cada fase en base a 8 mediciones.

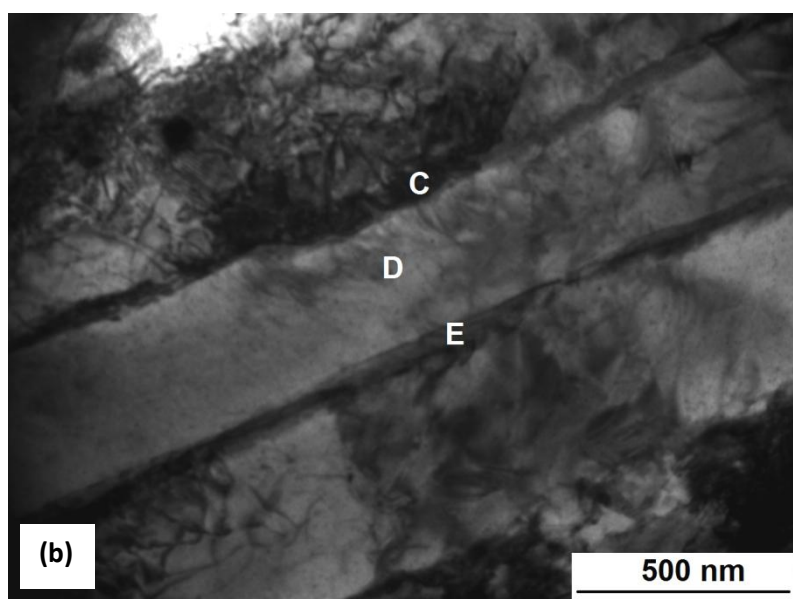
Tabla 3.23 Composición química (%p) de las fases α Zr y β en la muestra TT a 500°C x 168 h

Elemento	Fase α Zr	Fase β
Fe	-	0,9
Zr	96,2	78,2
Nb	-	6,9
Mo	-	11,1
Sn	3,8	2,8

Al igual que la muestra tratada térmicamente a 750°C, la composición química de la fase β no es constante y presenta variaciones dentro de un mismo grano y entre granos. Su contenido en Fe también es variable, encontrándose en algunas zonas por debajo del límite detectable y en otras hasta en un 1,2% en peso. La inhomogeneidad de composición química se hace aún más evidente en las partículas surgidas a partir de su descomposición, tales como las que presentan en la Figura 3.36 (a), que presentan diferentes concentraciones de betágenos (Fe, Nb y Mo).



Composición química (%p)		
Elemento	Zona A	Zona B
Fe	1,5	0,8
Zr	72,1	76,8
Nb	10,4	8,3
Mo	13,5	11,8
Sn	2,5	2,3



Composición química (%p)			
Elem.	Zona C	Zona D	Zona E
Fe	-	-	0,5
Zr	91,4	96,5	85,8
Nb	2,8	-	4,7
Mo	5,1	-	6,8
Sn	0,7	3,5	2,2

Figura 3.36 Composición química de partículas surgidas de la descomposición de la fase β Zr (A y B), de la fase α Zr (zona D) y de filamentos de fase β continuos (zonas C y E).

Los diferentes niveles de enriquecimiento de betágenos que presentan las partículas o los filamentos β , están relacionados a la velocidad de descomposición que sufre esta fase durante el tratamiento. Esta velocidad depende estrechamente de la morfología de los filamentos β Zr iniciales. En las zonas de filamentos delgados se produce más rápidamente la formación de partículas ω empobrecidas en aleantes y el consecuente enriquecimiento de la matriz β remanente, mientras que en las zonas de filamentos más gruesos la velocidad de enriquecimiento de β es inferior.

➤ **Muestra tratada a 400°C durante 360 horas**

Durante este tratamiento térmico la morfología de los granos no es afectada y se mantiene similar a la de las muestras as-received. En la Figura 3.37 pueden apreciarse los granos αZr (blancos) alargados en la dirección circunferencial rodeados por filamentos de fase β (negros) más delgados. Los mismos conservan la continuidad tanto en la dirección axial como circunferencial.

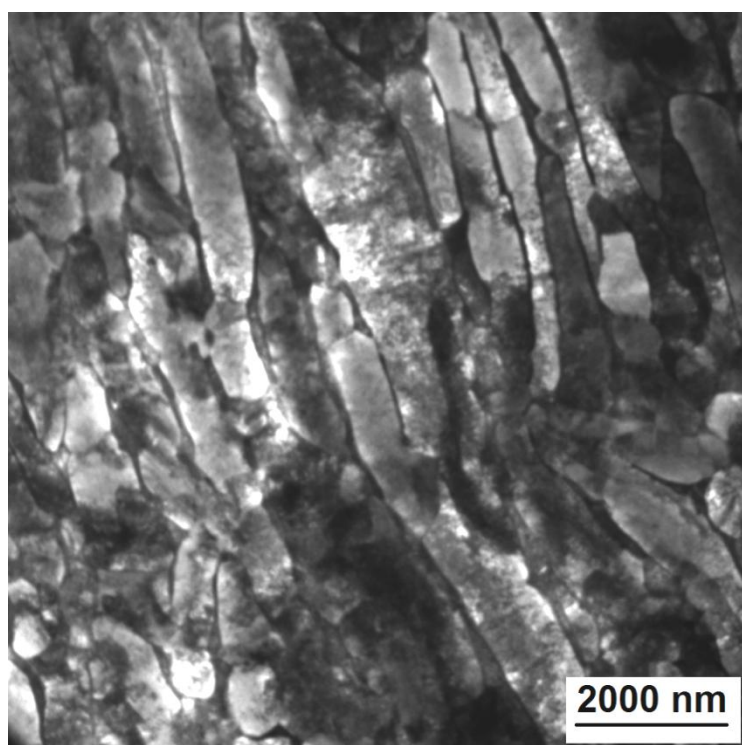


Figura 3.37 Microestructura de una muestra RC tratada térmicamente a 400°C por 360 horas.

El espesor de grano medio en la dirección radial se presenta en la Tabla 3.24, el cual fue estimado en base a mediciones de 150 granos de cada fase, en tres láminas delgadas. Los resultados son similares a los obtenidos para las muestras sin tratamiento térmico.

Tabla 3.24 Espesor medio de grano en Excel TT 400°C x 360 h

Fase	Tamaño (nm)
αZr	625 ± 207
βZr	105 ± 51

Además de las fases mayoritarias αZr y βZr , en estas muestras se detectaron partículas de fase ω con una relación de orientación $(111)_{\beta} \parallel (0001)_{\omega}$; $\langle \bar{1}10 \rangle_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega}$ respecto a la matriz β e hidruros intragranulares precipitados en la misma fase. A modo de ejemplo en la Figura 3.38 se presentan algunas micrografías.

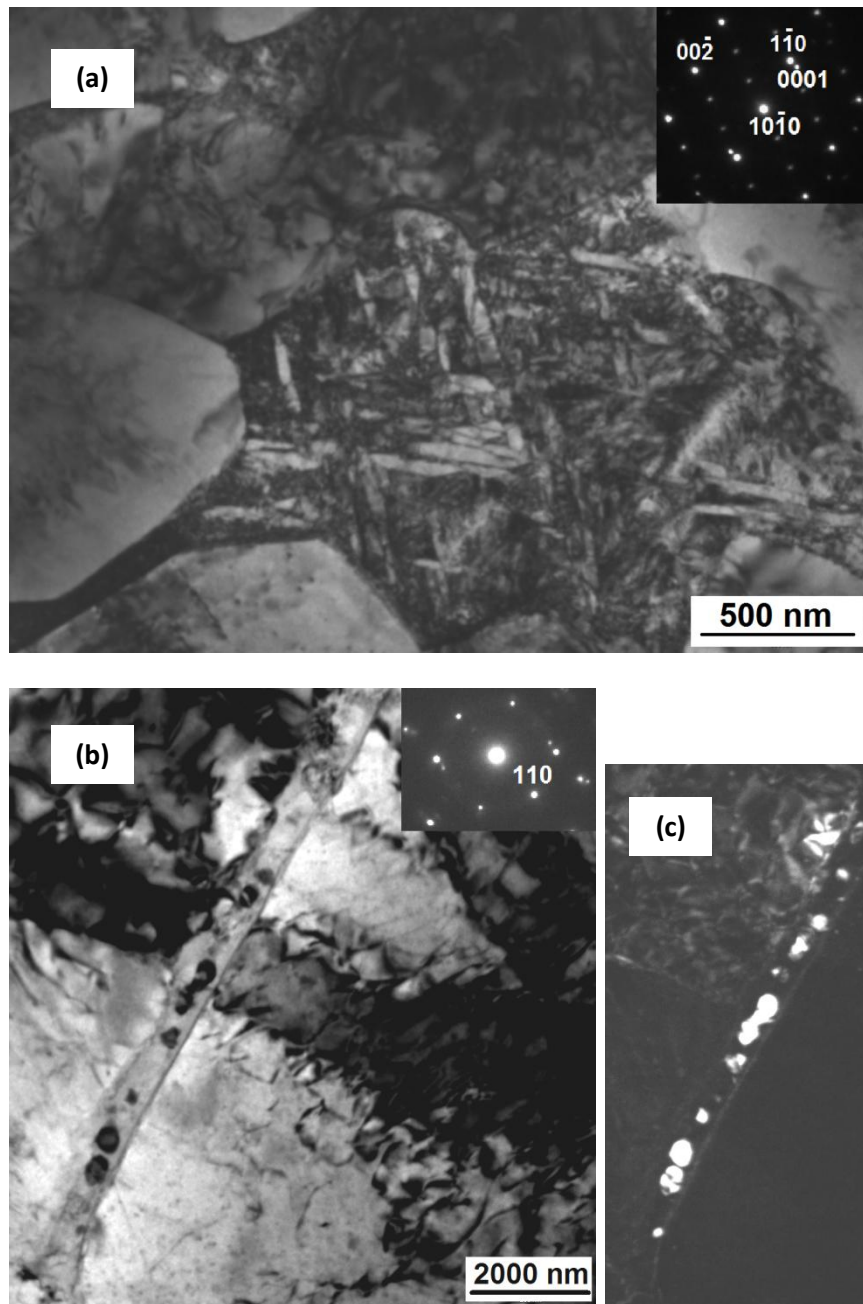


Figura 3.38 (a) Grano β Zr hidrurado ZA (β): $[110]$ y ZA (ω): $[1\bar{2}10]$. (b) Filamento β Zr con partículas ω en su interior. (c) Imagen DF de partículas ω obtenida de la reflexión (110) indicada. ZA (ω): $[\bar{1}101]$.

El DP de la Figura 3.38 (a) fue tomado de la matriz β Zr y contiene reflexiones adiciones provenientes de una variante de ω . En la misma imagen además pueden apreciarse los hidruros dispuestos en arreglos con dos orientaciones distintas y precipitados en un grano β Zr de dimensiones superiores al medio encontrado.

Algunas partículas ω presentan una morfología elipsoidal, ejemplos de las mismas pueden apreciarse en las imágenes de campo claro y oscuro, Figuras 3.38 (b) y (c). La diferente morfología encontrada, respecto a la forma cubica de las muestras sin tratar, estaría relacionada a la coalescencia y/o crecimiento que experimentan las partículas durante el tratamiento isotérmico. Esta hipótesis se sustentaría en base a algunas mediciones de su tamaño medio, el cual resultó ser aproximadamente igual a 47 nm, valor bastante superior a los 16 nm de las partículas ω en el material sin tratamiento.

Respecto al análisis químico de las fases, a modo de ejemplo en la Figura 3.39 se presentan los elementos identificados en dos zonas de un grano hidrurado (A y B), en la fase α Zr (C) y en la fase β Zr (D).

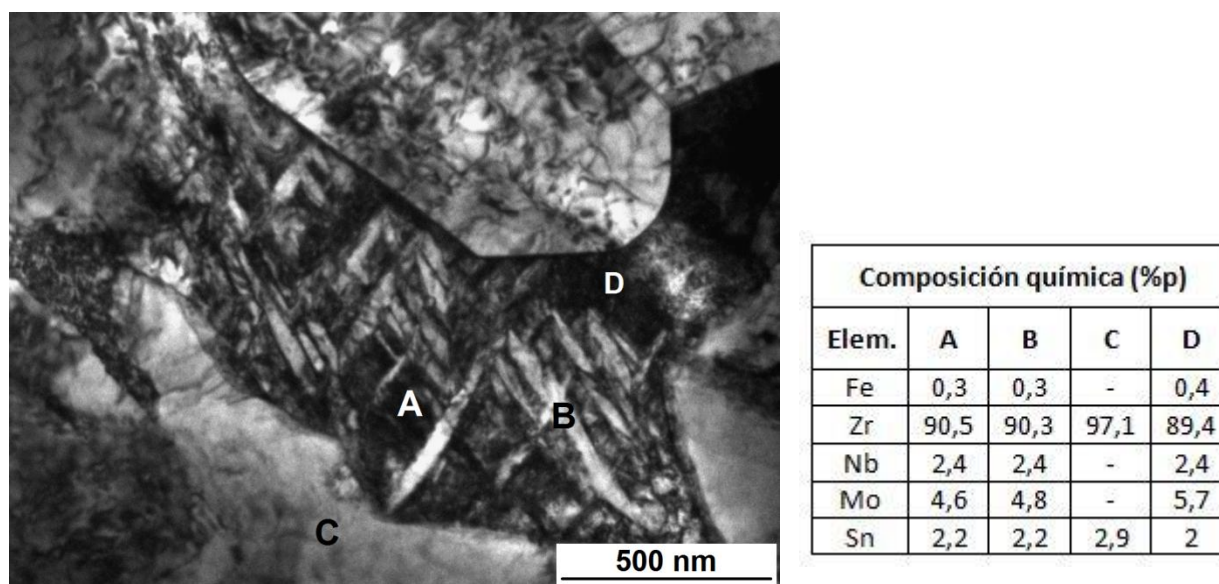


Figura 3.39 Composición química de distintas zonas de una muestra TT a 400°C durante 360h.

La Tabla 3.25 muestra la composición química estimada en base a 6 espectros EDS adquiridos de cada fase. De los resultados puede apreciarse que la concentración de elementos estabilizantes de la fase β Zr (Nb, Mo y Fe) es superior a la encontrada en los granos hidrurados, lo cual es esperable si se considera que debido a la precipitación de los hidruros se generan zonas pobres (en el mismo hidruro) y ricas (alrededor de los hidruros) en betágenos.

Tabla 3.25 Composición química (%p) de las fases en la muestra TT a 400°C x 360 h

Elemento	Grano α Zr	Grano β Zr	Grano hidrurado
Fe	-	0,7	0,5
Zr	96,4	88,5	91,2
Nb	-	3,1	2,1
Mo	-	6,3	4,2
Sn	3,6	1,4	2

➤ Comparación con as-received

El análisis conjunto de todas las muestras tratadas térmicamente, evidencia claramente el importante efecto que ejerce la temperatura y el tiempo de permanencia en la morfología y composición química de la fase metaestable β Zr.

Un tratamiento de una semana de duración a 500°C, temperatura cercana a la transformación monotectoide en el diagrama de equilibrio Zr-2.5Nb, donde la fase α Zr es aún estable, produce un adelgazamiento y quiebre de los filamentos, dando lugar a la formación de partículas discretas ricas en Fe, Nb y Mo. Un tratamiento corto de media hora a 750°C, en la zona donde coexisten las fases (α Zr + β Zr), origina la ruptura de los filamentos β , que se observan mas dispersos, pero además favorece su engrosamiento pues se alcanzan las condiciones para la recuperación y crecimiento de los granos.

El tratamiento que menos cambios produce en la morfología de los filamentos β Zr es el de menor temperatura y el más extenso, 400°C durante 15 días. En el mismo, no se ve afectada la forma de red fina β Zr que rodea los granos α Zr, pero las partículas ω presentes en su interior evolucionan de una forma cubica a elipsoidal.

En cuanto a la composición química de la fase β Zr, el análisis comparativo de los resultados EDS de las muestras tratadas térmicamente exhiben diferentes grados de enriquecimiento respecto al material as-received sin tratar. En la Tabla 3.26 se engloban los resultados obtenidos.

Tabla 3.26 Composición química (%p) de la fase β en las muestras ST y TT

Elemento	ST	400°C 360 h	500°C 168 h	750°C 30 min
Fe	-	0,7	0,9	0,7
Zr	87,6	88,5	78,2	83,5
Nb	3,8	3,1	6,9	5,4
Mo	6,7	6,3	11,1	8,6
Sn	1,9	1,4	2,8	1,8

Puede plantearse que el nivel de enriquecimiento de la fase β , en tratamientos donde se favorece su descomposición a ω , por debajo de los 600°C, depende estrechamente de la velocidad a la que se lleva a cabo dicha descomposición.

Las partículas ω en su etapa de formación eyectan betágenos hacia la matriz circundante que paulatinamente incrementa su contenido en los mismos, hasta alcanzar la composición que dictamina el equilibrio. A mayor temperatura, se logra una mayor velocidad de descomposición y de enriquecimiento.

De aquí que las muestras tratadas a 500°C y 400°C sean las que presenten mayor y menor contenido de betagenos en su fase β . Los porcentajes de descomposición de fase β estimados en la sección 3.1.4 estarían de acuerdo con esta observación.

Un nivel de enriquecimiento intermedio de la fase β se encuentra en las muestras tratadas a 750°C, lo cual se explica considerando la disminución de la fracción de β respecto al material as-received, que genera una mayor concentración de betagenos en su interior. Sin embargo, el nivel de descomposición alcanzado luego de este tratamiento, según el resultado de la sección 3.1.4, superaría al del tratamiento a 500°C, lo cual implicaría un enriquecimiento de la fase β mayor que el alcanzado luego del tratamiento a 500°C, que según los resultados EDS, Tabla 3.25, no se observa.

Por lo tanto, se confirma nuevamente la necesidad de revisión del porcentaje en volumen de la fase β para el tratamiento a 750°C. No obstante, de los resultados EDS es posible inferir que el porcentaje en volumen de fase β presenta un valor intermedio entre los obtenidos para 500°C y 400°C.

4 CONCLUSIONES

Luego de realizar la caracterización microestructural en muestras as-received, hidruradas y tratadas térmicamente de la aleación Excel, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Mediante microscopia óptica y SEM se logró visualizar fácilmente los hidruros macroscópicos precipitados en el material, con largos de hasta 80 micrones. Muchos presentan una subestructura conformada por varias placas de hidruros más pequeños. El hecho de que en los planos RC se observen mayoritariamente hidruros cortos de aspecto ramificado y que en los planos RA se visualicen cadenas más largas, indicaría que su crecimiento se ve favorecido en la dirección longitudinal coincidente con la de extrusión del tubo. De aquí que su morfología sea tipo placas circunferenciales, y que estén dispuestas sobre el plano CA. Si bien la textura cristalográfica presente en las muestras facilitaría la precipitación de hidruros radiales, los esfuerzos de compresión aplicados radialmente durante la fabricación, inducen la formación de hidruros circunferenciales, tales como los observados en este trabajo.
- Mediante SEM y la aplicación de un método normalizado se obtuvieron mediciones del porcentaje en volumen de la fase metaestable βZr en muestras tratadas térmicamente, a los efectos de evaluar su grado de descomposición con respecto al material as-received. Los resultados obtenidos para los tratamientos realizados a 400° y 500° concuerdan bien con las observaciones TEM y mediciones EDS, notándose que el nivel descomposición de la fase βZr aumenta con la temperatura.
- Los ensayos XRD permitieron identificar las fases αZr (hcp), βZr (bcc), ωZr (hcp) e hidruros δ (fcc). La fuerte intensidad de planos prismáticos y basales, en las secciones RC y RA, respectivamente, corrobora la textura cristalográfica de los granos αZr , típicamente encontrada en tubos de presión.
La disminución de los parámetros de red de las fases αZr y βZr en las muestras as-received e hidruradas, respecto a los valores en Zr puro, se adjudica al aumento de elementos alfégenos y betágenos en ambas estructuras, y al efecto de las tensiones aplicadas sobre el material durante su fabricación. En las muestras tratadas térmicamente, se verificó un aumento del parámetro de red de la fase αZr y una disminución del mismo en la fase βZr , respecto a las muestras as-received. El primer efecto fue atribuido a la relajación de la estructura hexagonal y el segundo al enriquecimiento de la fase β en su evolución hacia una composición mayor dictaminada por el equilibrio. La fase ω únicamente se identificó en las muestras tratadas a 400°C, lo cual corrobora el menor grado de descomposición de la fase βZr metaestable estimado a partir de su porcentaje en volumen.

- Las observaciones TEM de las muestras as-received e hidruradas, permitieron constatar la microestructura alargada, de granos αZr rodeados por una red fina de fase βZr retenida. Se pudieron apreciar diversos grados de descomposición en los filamentos βZr y la formación de partículas ω de morfología cubica con un tamaño medio de 16 nm. Su relación de orientación respecto a la matriz β resultó ser:
 $(111)_{\beta} \parallel (0001)_{\omega}$ y $\langle \bar{1}10 \rangle_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega}$.
 La mayoría de hidruros encontrados correspondieron al tipo δ y mostraron un patrón de precipitación intragranular sobre granos αZr , βZr o ambos. Se corroboró su relación de orientación $(111)_{\delta} \parallel (0001)_{\alpha}$ con $[1\bar{1}0]_{\delta} \parallel [1\bar{2}10]_{\alpha}$ respecto a la matriz αZr .
- En una muestra cargada con 31 ppm de H se detectaron hidruros tipo γ y precipitados en la fase αZr . Su baja fracción respecto al total de hidruros encontrados en el material confirmaría su carácter metaestable y que su precipitación se ve favorecida en determinadas condiciones de la matriz.
- En base a la observación de la morfología y al análisis EDS de los granos hidrurados, se llegó a la conclusión de que en algunos se produce una transformación $\alpha \rightarrow \beta$, impulsada por la alta concentración local de hidrógeno.
- Los espectros EDS realizados en distintas zonas de las muestras, mostraron que la composición química de la fase α es prácticamente constante mientras que la de fase βZr varía según sea la muestra y zona analizada. El motivo está relacionado a los diferentes niveles de descomposición que experimenta esta fase metaestable en su evolución a partículas ω y β enriquecida, generándose zonas con distintas concentraciones de betágenos.
- Las inclusiones encontradas en las muestras de Excel se identificaron como siliciuros de circonio de estructura SiZr_3 ($\text{P4}_2/\text{n}$) y perteneciente al sistema tetragonal. El análisis EDS confirmó la presencia de Fe y Nb en la interfase siliciuro/matriz.
- La muestra tratada a 750°C presentó indicios de recuperación y crecimiento de granos en conjunto a una disminución de la densidad de dislocaciones. Se observó la pérdida de continuidad y el engrosamiento de los filamentos β . En puntos triples se detectó alto contenido de Fe, Cr, Nb y Mo, relacionado a la posible precipitación de intermetálicos.
 Los DP adquiridos de los filamentos β revelaron la disolución de las partículas ω contenidas en su interior antes del tratamiento.

- El tratamiento a 500°C ocasionó un alto grado de descomposición de la fase β , pérdida de la continuidad de los filamentos y formación de partículas discretas ricas en Nb y Mo. Se dedujo que el nivel de enriquecimiento de las mismas depende principalmente de la morfología de los filamentos β iniciales.
No se detectaron partículas ω , debido a la evolución de las mismas a fase αZr .
- En la muestra tratada a 400°C no se produjeron cambios apreciables en la morfología y composición química de las fases, respecto al estado as-received. Sin embargo en el interior de los filamentos β , pudo corroborarse la coalescencia y/o crecimiento de las partículas ω y su cambio a una morfología elipsoidal.
- Las observaciones TEM conjuntamente al análisis EDS de la fase β en las muestras tratadas térmicamente, permitió establecer que su nivel de enriquecimiento, a temperaturas por debajo de los 600°C, depende estrechamente de la velocidad a la que esta fase se descompone en partículas ω . A mayor temperatura, se logró una mayor velocidad de descomposición y de enriquecimiento, como en el caso del tratamiento a 500°C. De forma opuesta, una temperatura de 400°C produjo el menor nivel de enriquecimiento de betágenos en la fase β . Los porcentajes en volumen de fase β estimados precedentemente coincidirían bien con dicha observación.

ANEXO I: Microscopio Electrónico de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica de análisis en la cual un haz de electrones se hace pasar a través de una muestra ultra delgada, interactuando con la misma a medida que la atraviesa. A partir de esta interacción se forma una imagen, que es magnificada y enfocada en un dispositivo de formación de imágenes, tal como una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD.

I.1 Sistema Óptico - Electrónico de un Microscopio Electrónico de Transmisión

Un esquema de un microscopio electrónico de transmisión puede observarse en la Figura I.1 [87]. El equipo está compuesto por cuatro elementos principales: una columna (sistema óptico-electrónico), un sistema de vacío, los componentes electrónicos necesarios (lentes para focalizar y desviar el haz, un generador de alta tensión para la fuente emisora de electrones) y un software de control.

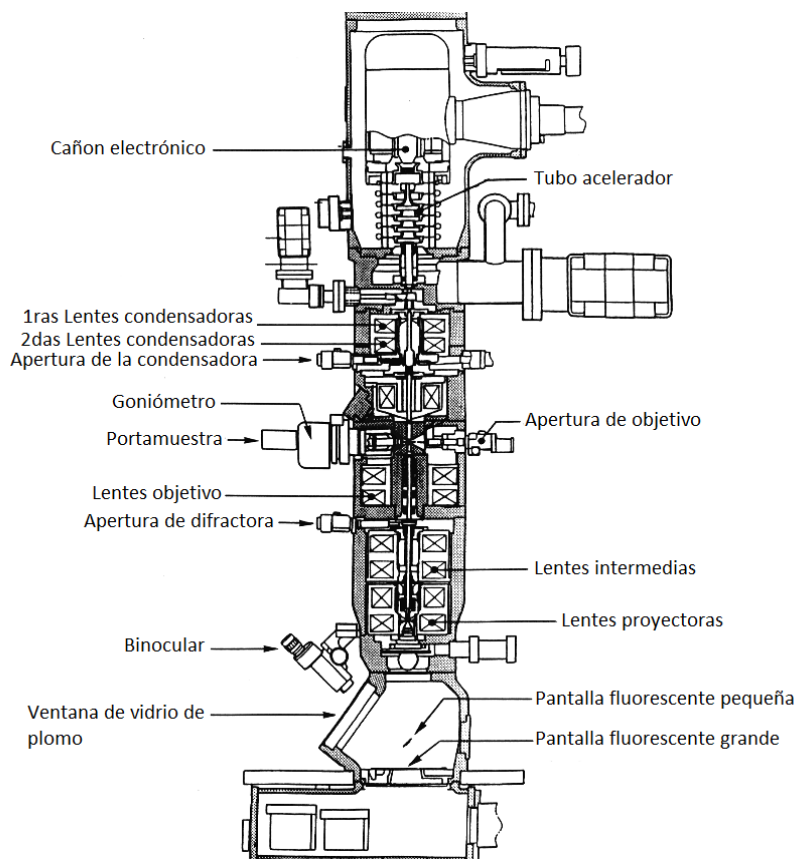


Figura I.1 Partes de un equipo TEM [87].

La columna incluye elementos análogos a los de un microscopio óptico. La fuente de luz es reemplazada por un cañón electrónico, compuesto por un filamento de tungsteno o LaB_6 , un

cilindro de Wehnelt y un ánodo acelerador. Las lentes de vidrio se sustituyen por lentes magnéticas, cuyo poder de convergencia puede modificarse cambiando la corriente de las espiras. De esta manera se puede focalizar y defocalizar un haz de electrones variando la corriente eléctrica, sin movimientos mecánicos de las lentes [88]. El ocular es reemplazado por una pantalla fluorescente y/o cámara digital.

El cañon electrónico, ubicado generalmente en la parte superior de la columna, es la fuente emisora del haz de electrones.

El sistema de lentes está formado por lentes denominadas por su función como: condensadoras, objetivos, intermedias y proyectoras.

La primera de las condensadoras, proyecta la imagen del punto de entrecruzamiento demagnificada (tamaño del haz), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia con el que incide sobre la muestra. Cuanto mayor sea la magnificación, menor será el spot de iluminación y por lo tanto, menor el área de la muestra que se podrá examinar [88]. La segunda lente condensadora está equipada con una apertura física que limita al haz que incide sobre la muestra.

Debajo de la muestra, se ubica la lente objetivo que forma la primera imagen. La resolución de la imagen final depende fundamentalmente de la calidad de esta lente y de la corrección de sus aberraciones [88]. Presenta dos componentes importantes: la apertura física (apertura de objetivo), localizada en el plano focal de la lente y un corrector de astigmatismo.

Los diferentes tamaños de la apertura de objetivo, permiten variar la proporción de electrones que son detenidos por esta apertura, lo que modifica el contraste de la imagen.

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla de observación.

I.2 Modos de operación de un TEM

El TEM ofrece dos modos de observación de la muestra, el modo difracción y el modo imagen.

En el **modo difracción**, se obtiene en la pantalla fluorescente un diagrama de difracción de electrones (DP) del área de la muestra iluminada con el haz de electrones. Un monocristal producirá un patrón de puntos en la pantalla mientras que un policristal producirá un anillo (asumiendo que el área iluminada incluye una cantidad suficiente de cristalitas) [87]. Ejemplos de estas posibilidades se ilustran en la Figura I.2.

El **modo imagen** produce una imagen del área iluminada de la muestra. La imagen puede presentar contraste debido a varios mecanismos: contraste de masa, debido a la separación espacial entre constituyentes atómicos distintos; contraste por espesor, debido a la no

uniformidad en muestras delgadas; contraste por difracción, que en el caso de materiales cristalinos resulta de la dispersión de los electrones por defectos estructurales y contraste de fase debido a la combinación de varios efectos [87].

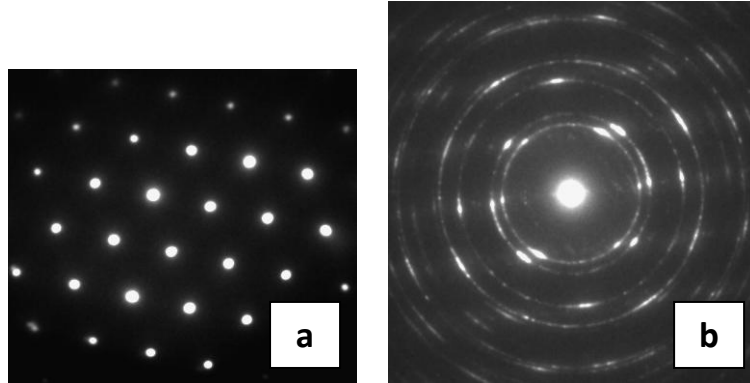


Figura 1.2 (a) DP de un grano αZr de Excel, orientado con eje de zona $[0001]$ paralelo a la dirección del haz incidente. El DP obtenido de un grano, conformado por cristales con la misma orientación, es análogo al de un monocristal. (b) DP de un policristal de Au. El diámetro de los anillos de Au es una magnitud conocida que se utiliza para calibrar las imágenes del TEM.

Como puede observarse en la Figura 1.3, la lente objetivo recibe los electrones procedentes de la superficie de la muestra, los focaliza para crear un diagrama de difracción de electrones en el plano focal y los recombina para formar una imagen en el plano imagen [49].

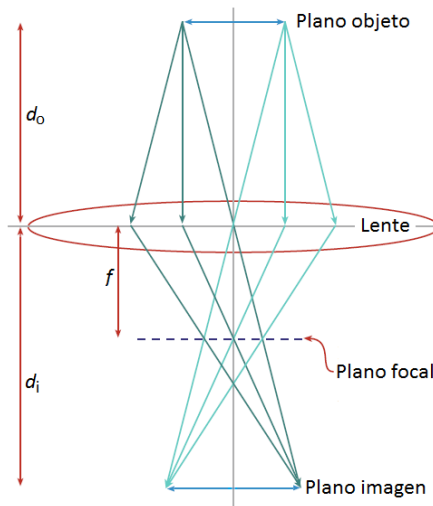


Figura 1.3 Diagrama de rayos de un objeto finito, ubicado simétricamente respecto al eje óptico. Todos los haces provenientes de un punto en el objeto (distancia d_o hasta la lente) que pasan por la lente convergen en un punto en la imagen (distancia d_i desde la lente) y todos los rayos paralelos provenientes del objeto se reúnen en el plano focal (distancia f desde la lente) [49].

En la Figura I.4 se presenta un esquema simplificado de las trayectorias de los electrones durante los dos modos de operación de un TEM. [49]

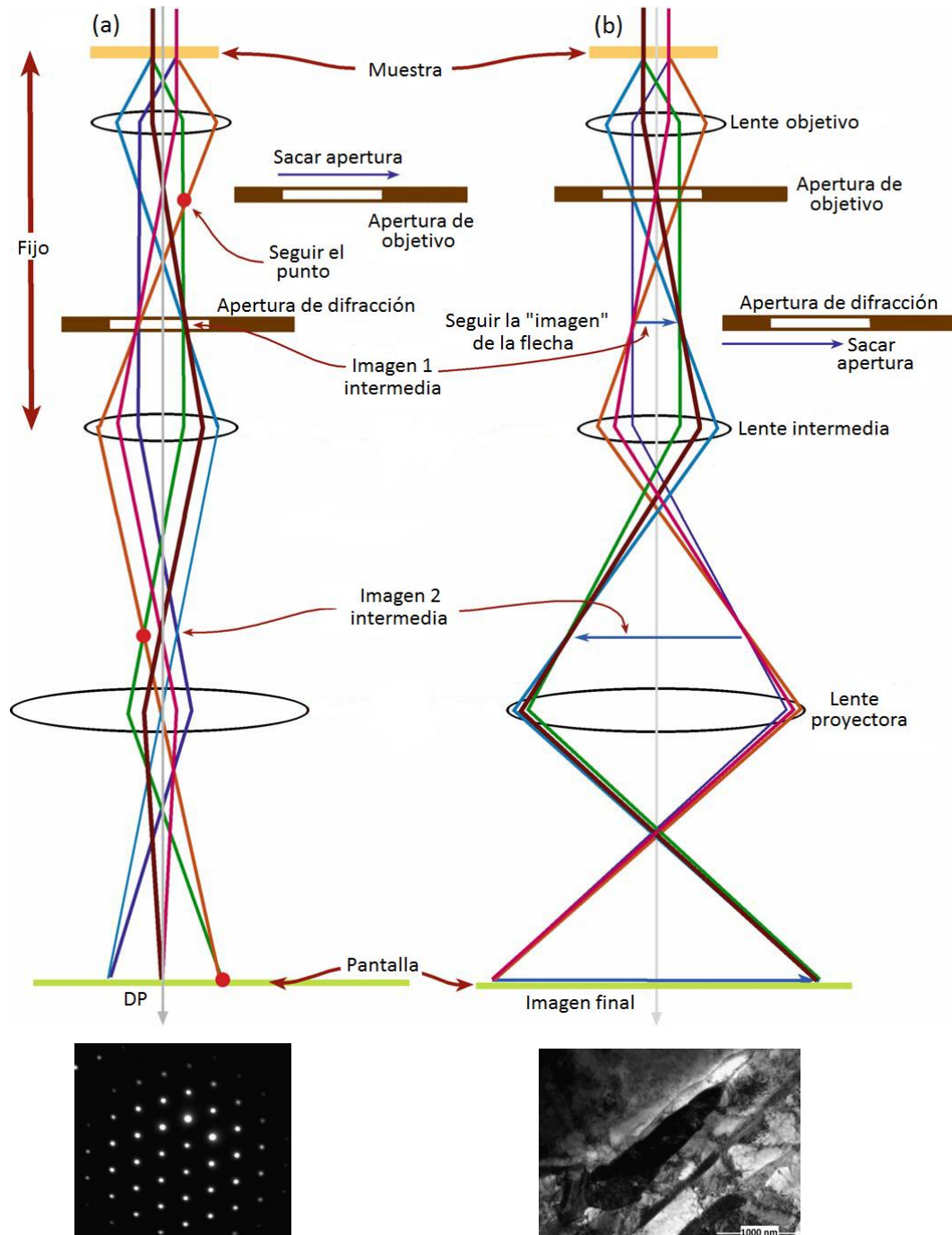


Figura I.4 Modos básicos de operación de un TEM (a) Modo difracción: se proyecta un DP en la pantalla y (b) Modo imagen: se proyecta una imagen en la pantalla. En cada caso la lente intermedia selecciona el plano focal (a) o el plano imagen (b) de la lente objetiva como su objeto [49].

Para observar un diagrama de difracción se debe ajustar el sistema de lentes de manera que el plano focal de la lente objetiva (donde se forma el diagrama de difracción) actúe como

plano objeto para las lentes intermedias. Luego el diagrama de difracción, magnificado en un cierto factor, se proyectará en la pantalla como se muestra en la Figura I.4 (a) [49].

Si en cambio, se desea ver una imagen, se deben reajustar las lentes intermedias para que el plano objeto sea el plano imagen de la lente objetivo. De esta forma, se proyectará una imagen en la pantalla, como se muestra en la Figura I.4 (b) [49].

I.3 Difracción por un Area Selecta

Las fases minoritarias de la aleación Excel, como precipitados e hidruros fueron analizados aplicando esta técnica que permite obtener el diagrama de difracción de una zona específica de la muestra.

Para ello se introduce una apertura, denominada de difracción o de área selecta (SAD), en el plano imagen de la lente objetivo, como se observa en la Figura I.5 [49]. De esta forma sólo los electrones que pasen a través de la apertura contribuirán a formar la imagen y su correspondiente diagrama de difracción en la pantalla final. Los otros electrones, representados como líneas de puntos en la Figura I.5, golpean el diafragma de la apertura y quedan excluidos en la formación de la imagen [49].

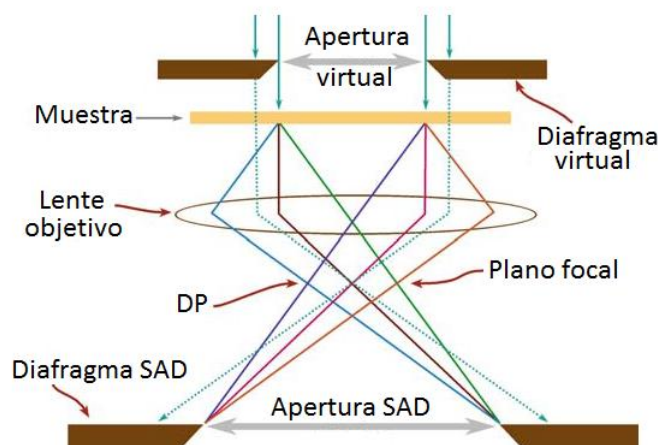


Figura I.5 Diagrama de rayos que muestra la formación de un diagrama de área selecta. La inserción de una apertura en el plano imagen genera una apertura virtual en el plano de la muestra [49].

Mediante esta técnica es posible obtener el DP de una partícula o fase aislada en una muestra inhomogénea y si se desplaza la apertura hacia una zona adyacente es posible determinar la relación cristalográfica entre el precipitado y la matriz que lo contiene.

I.4 Imágenes de Campo Claro y Campo Oscuro

Los diagramas de difracción de electrones de una zona puntual de la muestra son analizados mediante la obtención de imágenes de campo oscuro y de campo claro. De esta forma es posible determinar visualmente a qué fase pertenecen determinados puntos o spots del diagrama para luego proceder a su indexación.

La Figura I.6 [89] es un diagrama de rayos para hacer una imagen con un TEM convencional. Todos los haces transmitidos y difractados que dejan la muestra se combinan para formar una imagen en la pantalla.

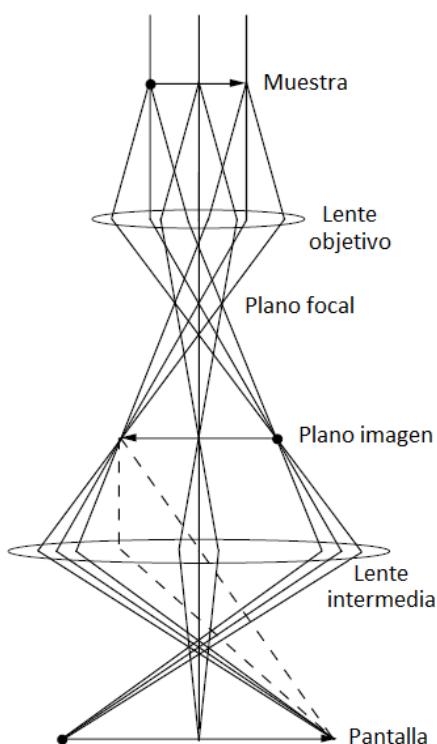


Figura I.6 Diagrama de rayos del modo imagen [89].

En este modo simple de imagen, la imagen de la muestra se observa con poco contraste. Siguiendo los rayos individuales en la Figura I.6, se puede verificar que cada punto en el plano focal de las lentes objetivo contiene rayos de todas las secciones de la muestra. No todos los rayos en el plano focal son necesarios para crear una imagen. Una imagen puede ser formada sólo con aquellos rayos que pasen a través de un punto en el plano focal.

Lo que distingue a los puntos ubicados en el plano focal es que todos los rayos que entran en un punto dado han sido dispersados por la muestra en el mismo ángulo. Colocando una apertura objetivo en una posición determinada en el plano focal, una imagen se formará

sólo con aquellos electrones que han sido difractados en un ángulo específico. Esto define los modos de imagen, ilustrados en las Figuras I.7 (a) y I.7 (b) [89].

- Cuando la apertura se ubica de forma tal que permita el paso solo de los electrones transmitidos (no difractados), se formará en la pantalla final una imagen de campo claro.
- Cuando la apertura se ubica de manera de permitir el paso de algunos electrones difractados, se formará en la pantalla final una imagen de campo oscuro [89].

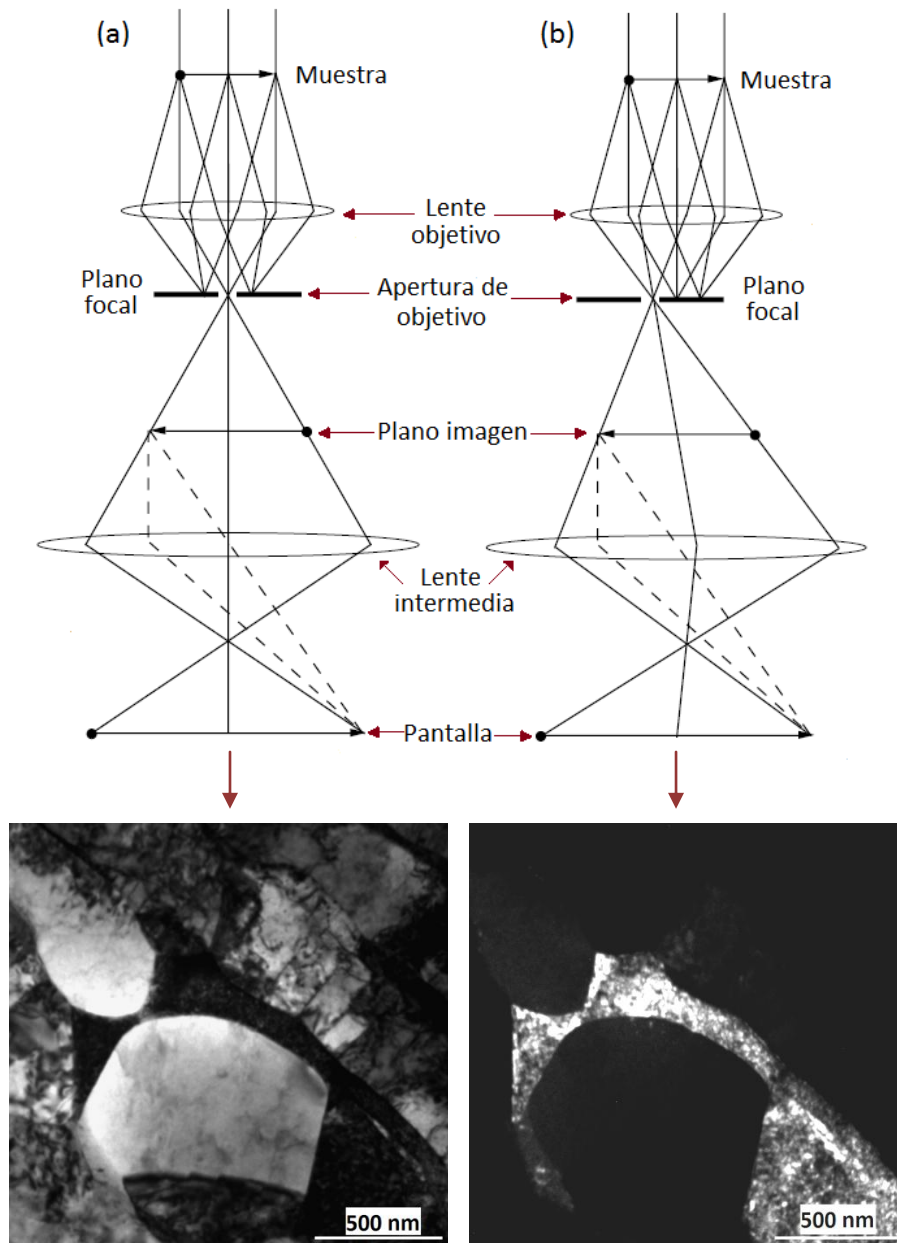


Figura I.7 Diagrama de rayos para formación de una imagen de (a) Campo Claro y (b) Campo Oscuro. En las micrografías se observan las fases αZr y βZr de la aleación Excel a 38000X de magnificación.

I.5 Indexación de diagramas de difracción de electrones

Realizar la indexación de un diagrama de difracción de electrones (DP) significa asociar un spot o punto del mismo a un plano difractante de la muestra bajo análisis.

Este procedimiento se efectuó con el programa JEMS [47], utilizando para las estructuras los datos cristalográficos reportados en [19,22].

Para realizar la carga de las estructuras en el JEMS, se define el grupo espacial y los parámetros de red de cristal. Luego se seleccionan los átomos de una tabla periódica y se fija además la posición de Wyckoff de cada uno. Las pantallas que van apareciendo en esta etapa se muestran en la Figura I.8

Para iniciar la indexación se accede al menú Indexing Spot pattern y se calibra la escala de la micrografía TEM con un diagrama de difracción patrón (de Au policristalino). En este patrón tanto la distancia entre anillos como las condiciones bajo las que fue tomado (longitud de cámara TEM y voltaje de aceleración) son magnitudes conocidas, que se introducen previamente a la indexación. Una vez ajustada la escala, se carga el DP incógnita y sobre éste se fija la distancia entre puntos para conformar una red geométrica.

Finalmente se inicia la indexación y en pantalla aparecen las posibles soluciones. Eligiendo un eje de zona en particular se accede al diagrama de difracción final indexado. En la Figura I.9 se presentan las capturas de pantalla que aparecen durante la indexación.

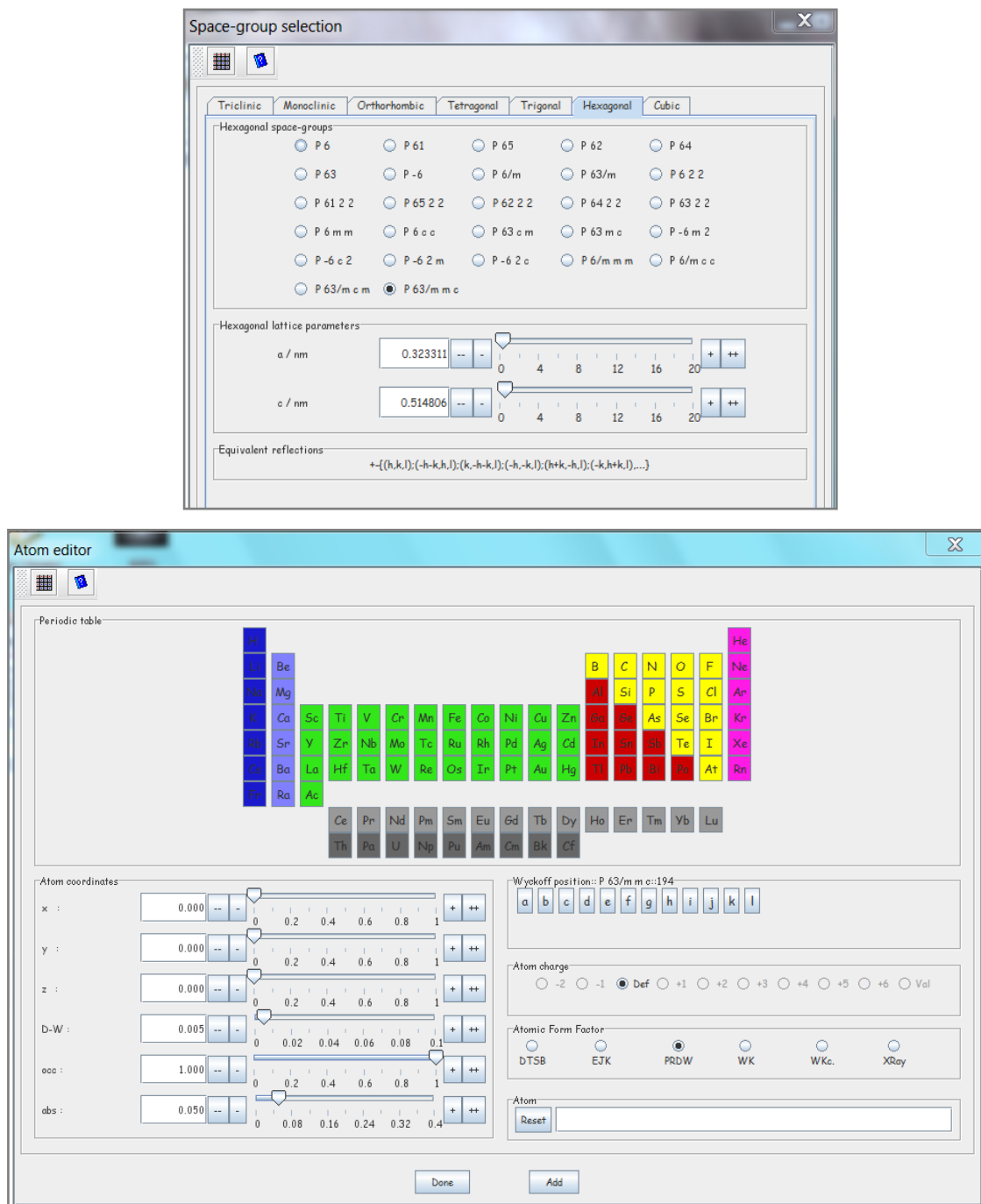


Figura I.8 Capturas de pantalla del programa JEMS que aparecen al cargar las estructuras teóricas.

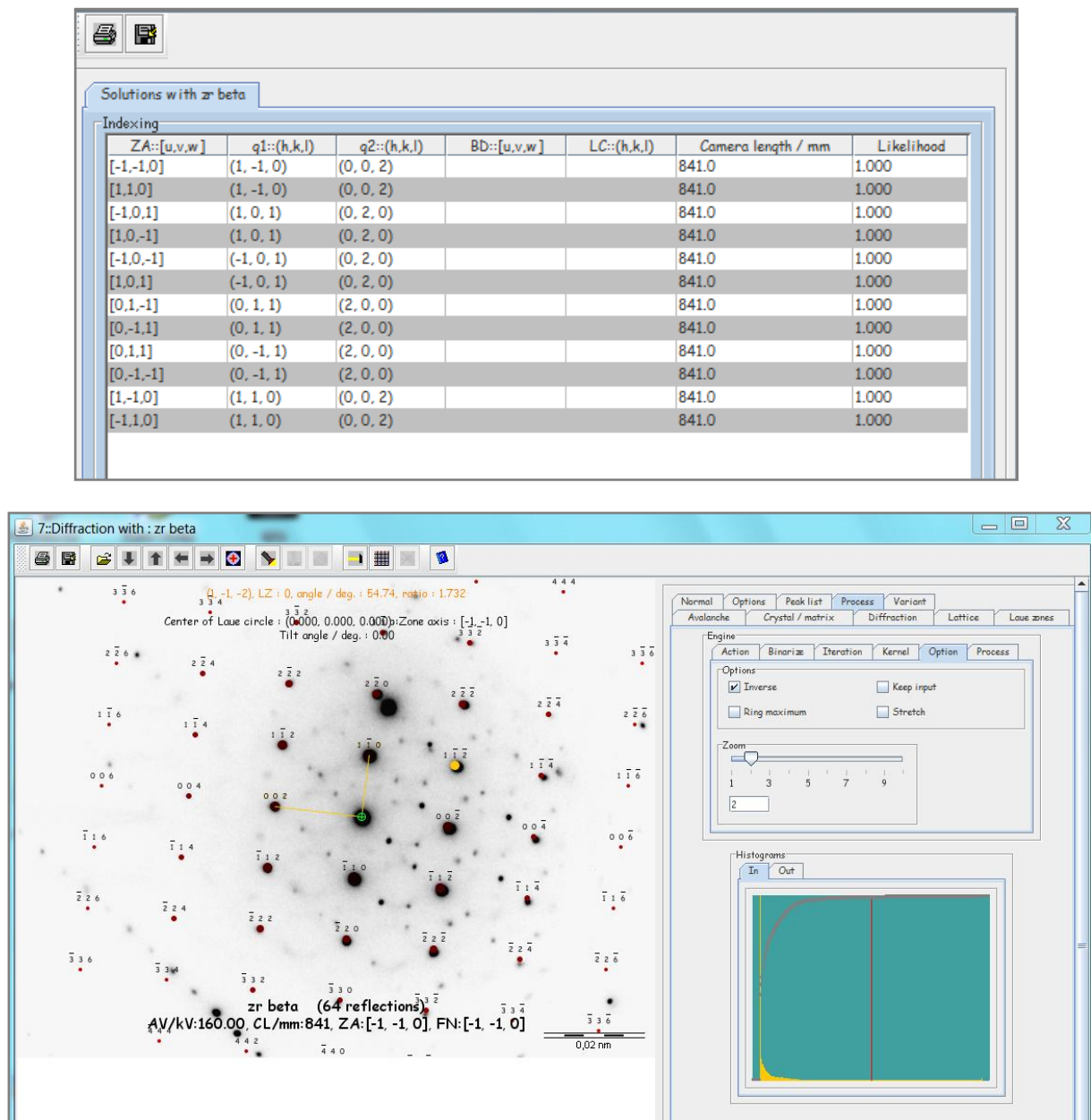
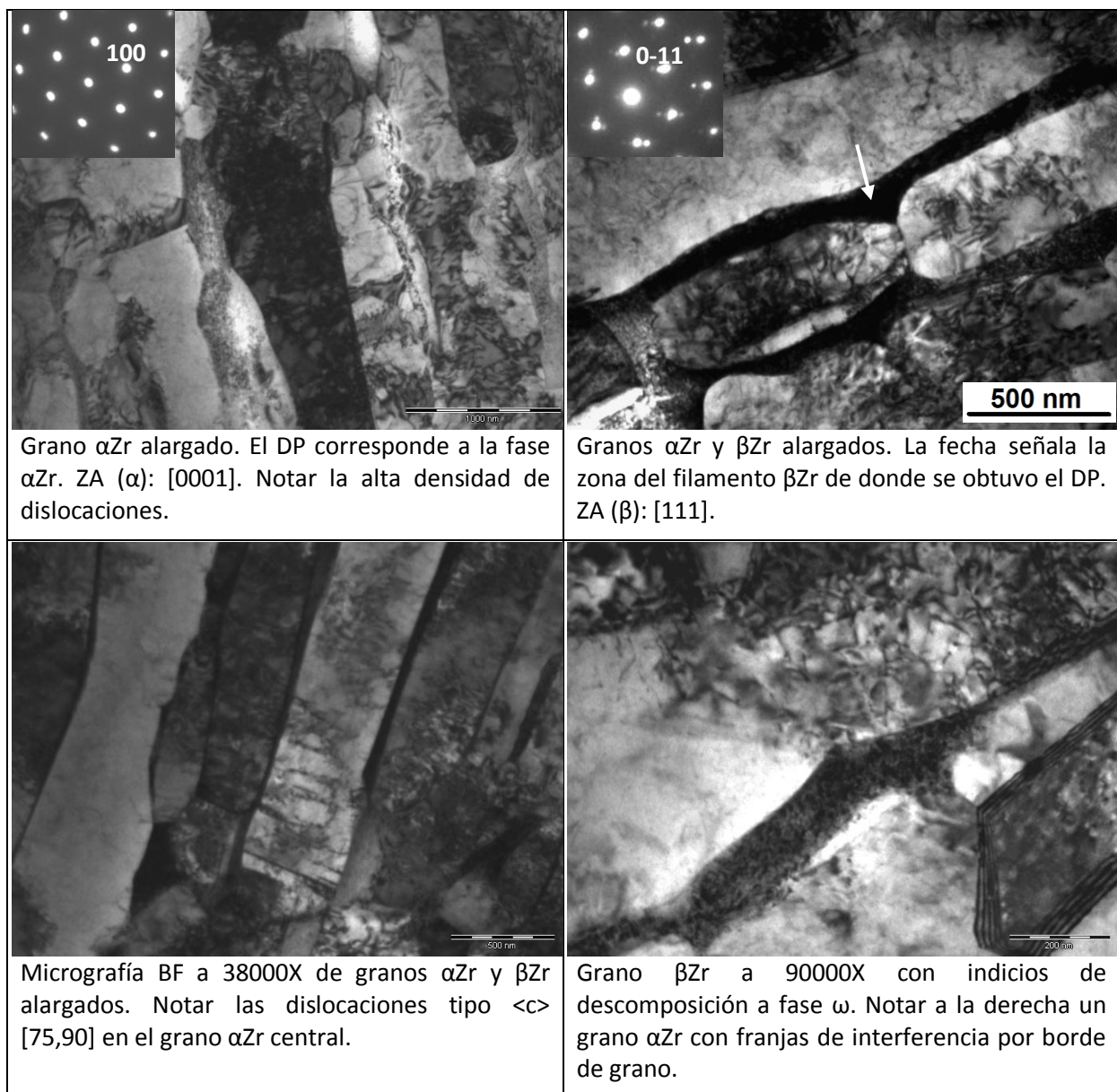


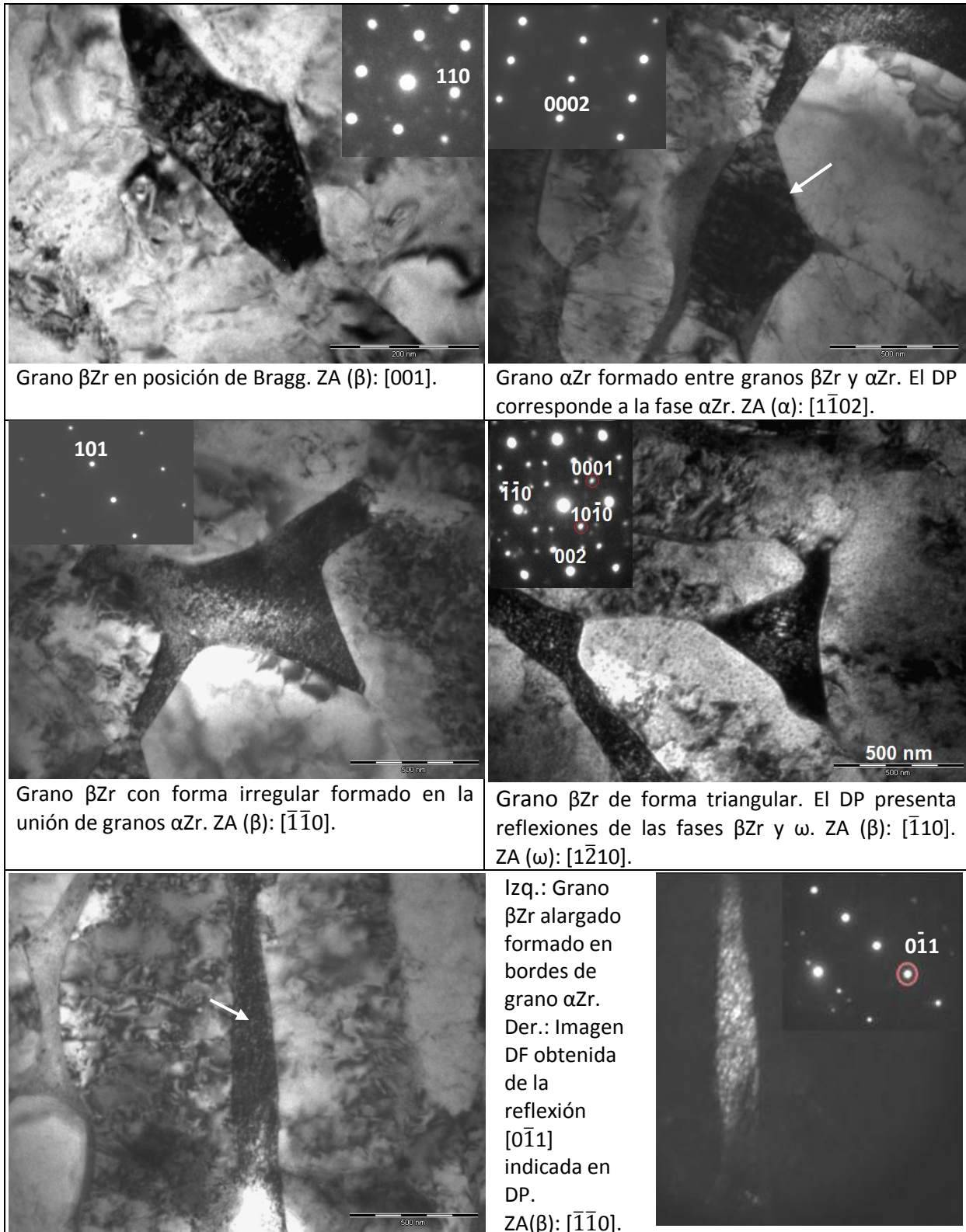
Figura I.9 Capturas de pantalla que muestran las soluciones propuestas por el JEMS y el diagrama de difracción de electrones final indexado.

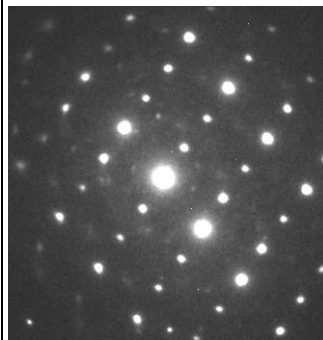
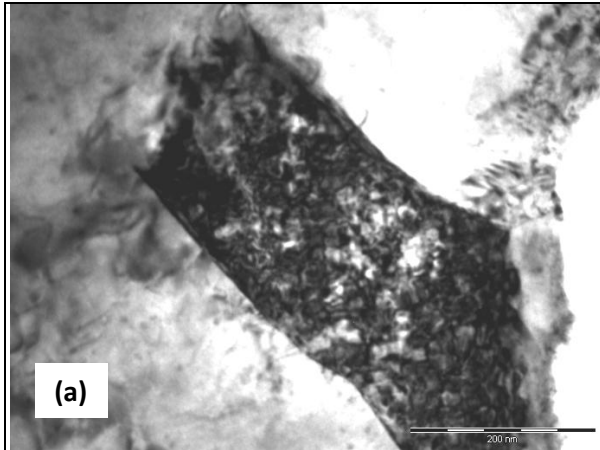
ANEXO II: Observaciones TEM

A continuación se presentan una serie de micrografías de las muestras as-received, hidruradas y tratadas térmicamente de la aleación Excel. En algunas imágenes de campo claro (BF) o campo oscuro (DF) se adjunta el diagrama de difracción de área selecta (DP) obtenido de la fase analizada con su correspondiente eje de zona (ZA). Los esquemas aclaratorios de los diagramas indexados se extrajeron del programa JEMS [47].

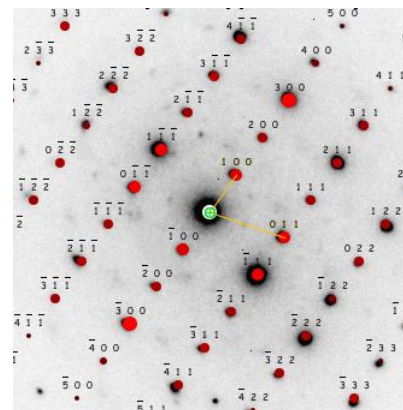
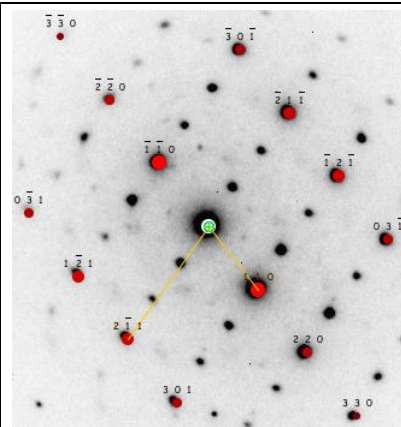
II.1 Muestras as-received (Plano RC)



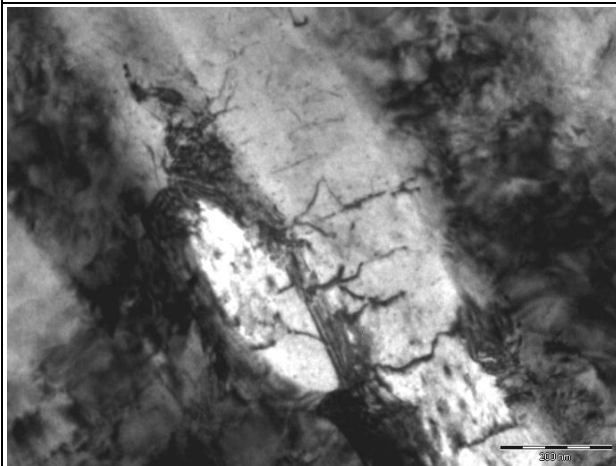




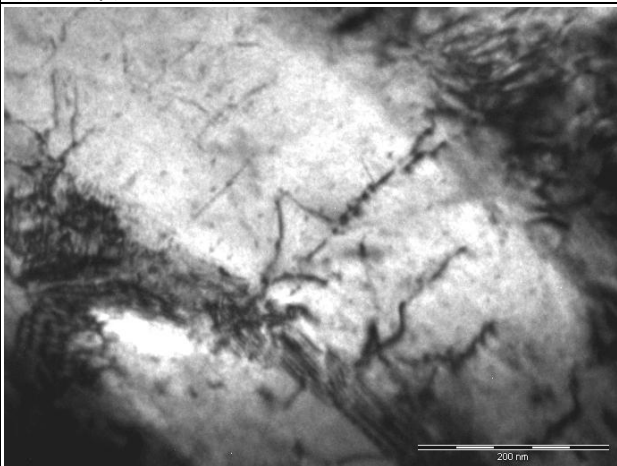
(a) Micrografía BF de grano βZr de 210 nm de espesor ubicado entre granos αZr . El DP (b) se adquirió de su zona central. Ver esquemas aclaratorios a la derecha.



(c) ZA (β): $[\bar{1}13]$ (d) ZA (ω): $[\bar{1}2\bar{1}3]$.
El DP es la combinación de dos diagramas individuales: βZr (bcc) y fase ω hexagonal.

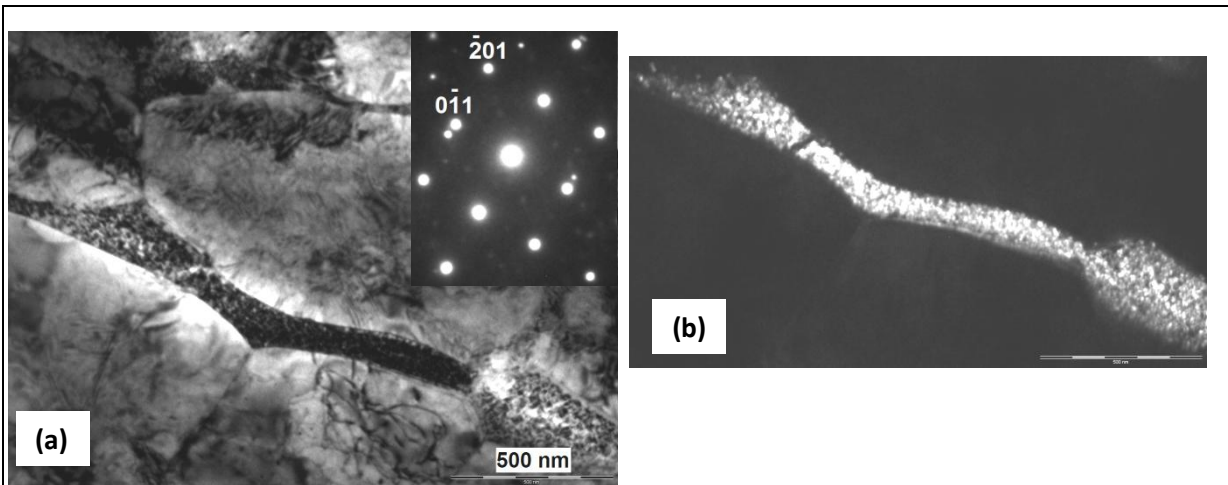


Granos αZr a 90000X con dislocaciones tipo $\langle c \rangle$ formadas durante la extrusión del tubo [75,90].

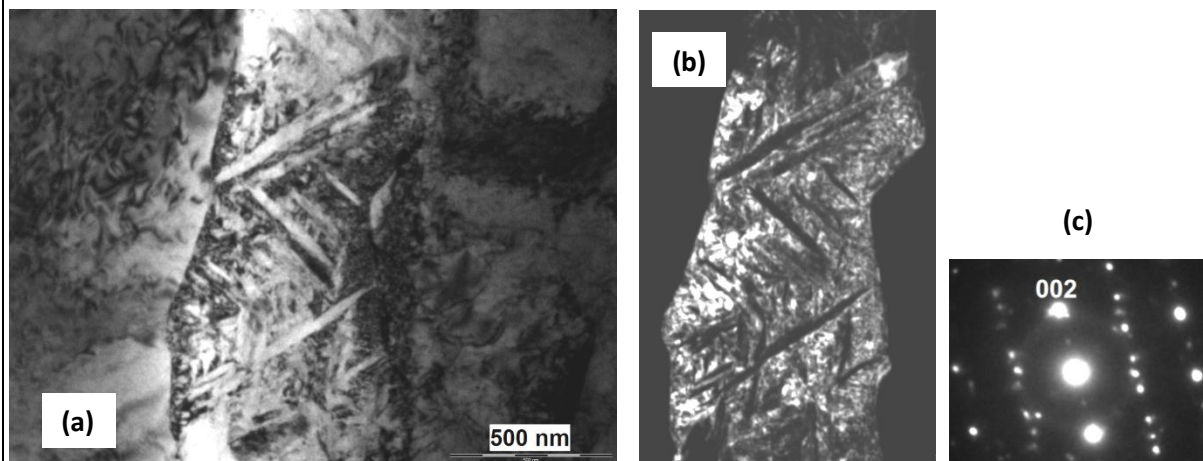


Dislocaciones tipo $\langle c \rangle$ a una magnificación de 160000X.

II.2 Muestras as-received (Plano RA)



(a) Imagen BF de un grano alargado βZr con partículas ω en su interior. (b) La imagen DF se obtuvo de la reflexión $(\bar{2}01)$ de la fase ω . DP. ZA (ω): $[01\bar{1}2]$.



(a) Imagen BF de un grano alargado αZr hidrurado. (b) La imagen DF obtenida de la reflexión (002) en (c), muestra el grano αZr matriz. (c) El DP contiene reflexiones de αZr y δ . ZA (α): $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

II.3 Muestras 31 ppm de H (Plano RC)

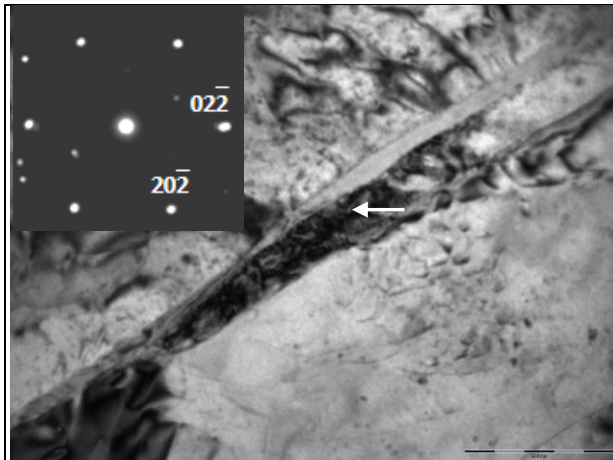
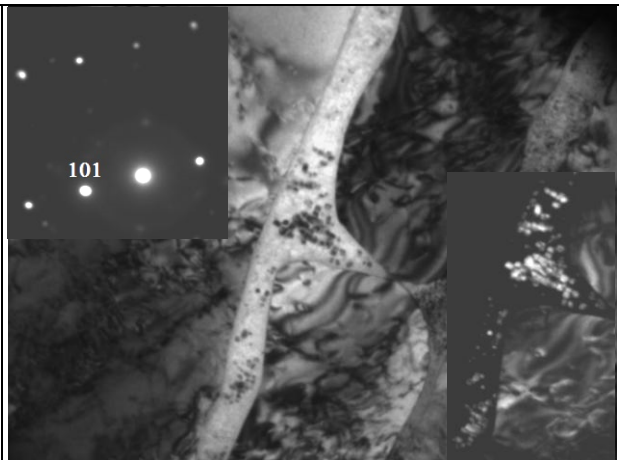
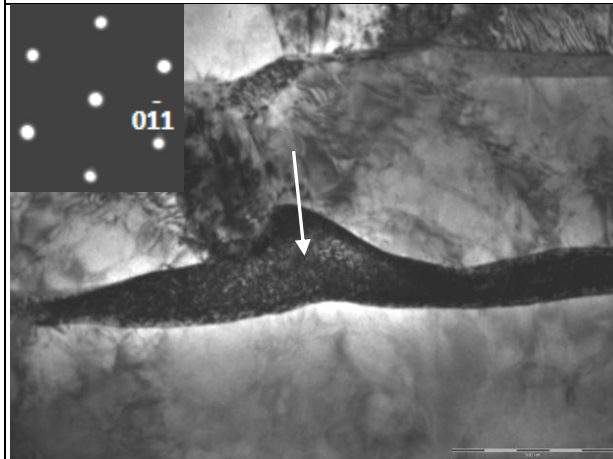


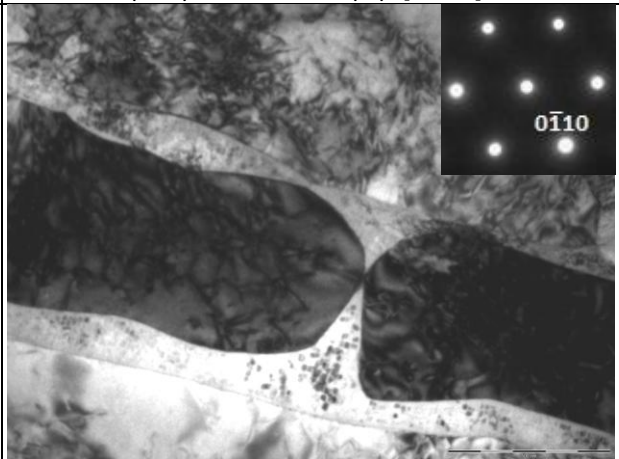
Imagen BF donde se observa un hidruro δ con morfología tipo acicular, precipitado en la interfase $\alpha\text{Zr}/\beta\text{Zr}$. ZA (δ): [111].



Partículas cuboidales ω formadas en el interior de grano βZr . La imagen DF se obtuvo de la reflexión (101) indicada. ZA (ω): [$\bar{1}3\bar{2}1$].



Filamento de fase βZr . El DP fue tomado de la zona central. ZA (β): [111].



Unión de dos granos αZr con filamentos βZr alrededor. El DP de αZr fue tomado de la zona αZr . Notar las partículas ω dentro del grano β .

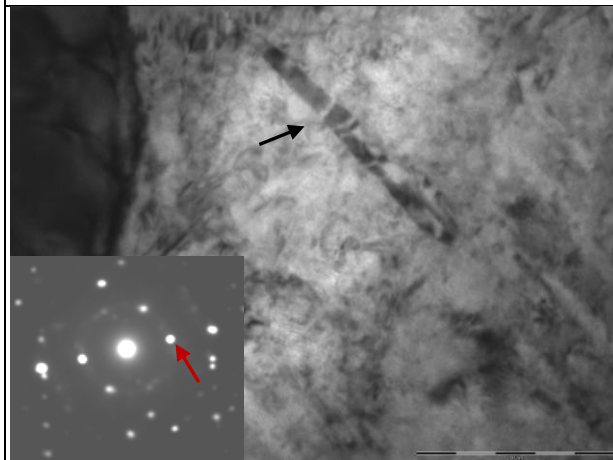
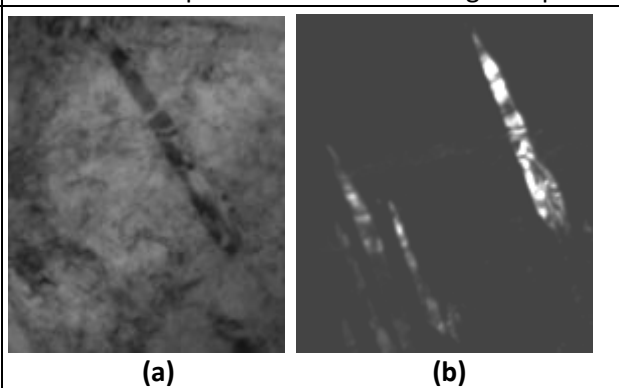
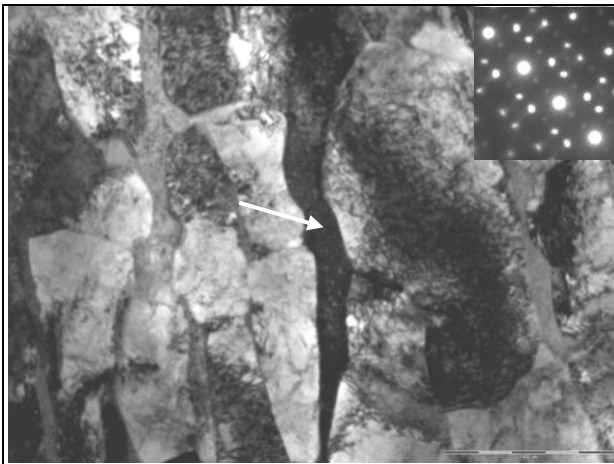


Imagen BF magnificada 160 kX. Se observa un grano αZr con hidruros en su interior.

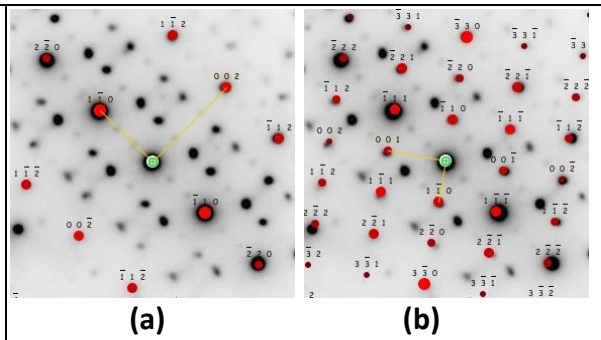


Imágenes BF (a) y DF (b) del hidruro señalado. La imagen de campo oscuro se obtuvo de la reflexión señalada en el DP.

II.4 Muestras 64 ppm de H (Plano RA)



Microestructura de granos alargados α Zr y β Zr. El DP fue tomado del grano β Zr señalado. A la derecha esquemas aclaratorios.



(a) ZA (β): $[110]$
(b) ZA (ω): $[11\bar{2}0]$



Grano hidrurado a 27500X. El DP fue tomado de la zona indicada y corresponde a α Zr.

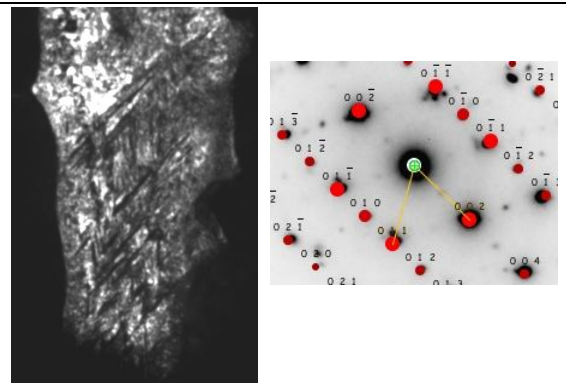
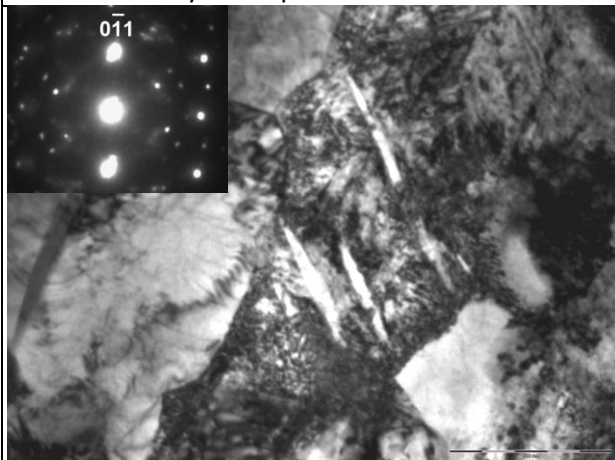


Imagen DF obtenida de la reflexión (0002) . ZA (α): $[1\bar{1}20]$. Se observan conjuntos de hidruros formando ángulos de 43° entre sí.



Hidruros precipitados en el interior de grano α Zr alcanzando el filamento β Zr. ZA (α): $[01\bar{1}2]$.

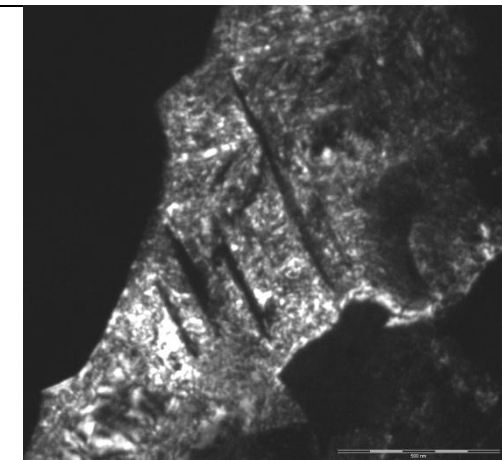
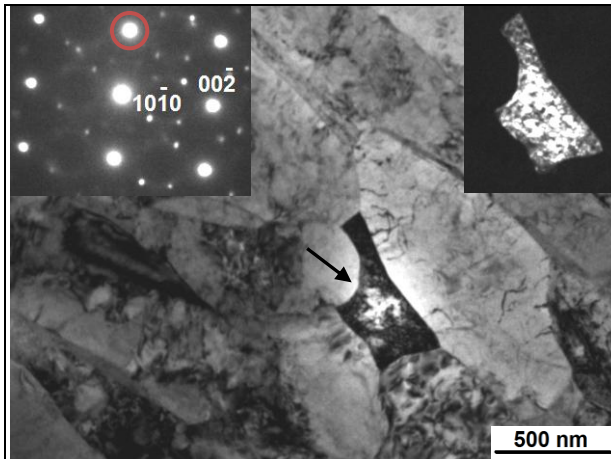
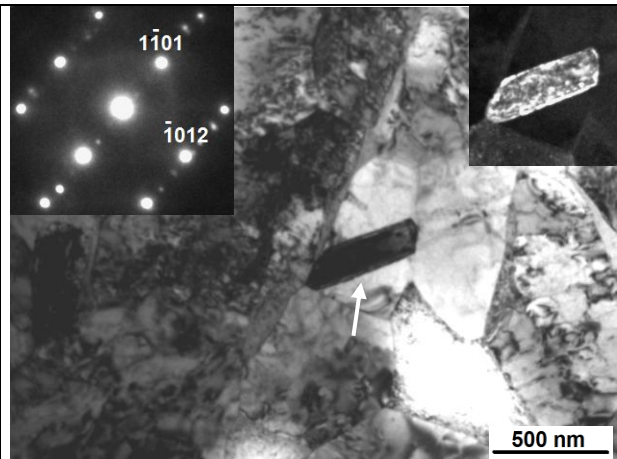


Imagen DF del obtenida de la reflexión $(0\bar{1}11)$ indicada.

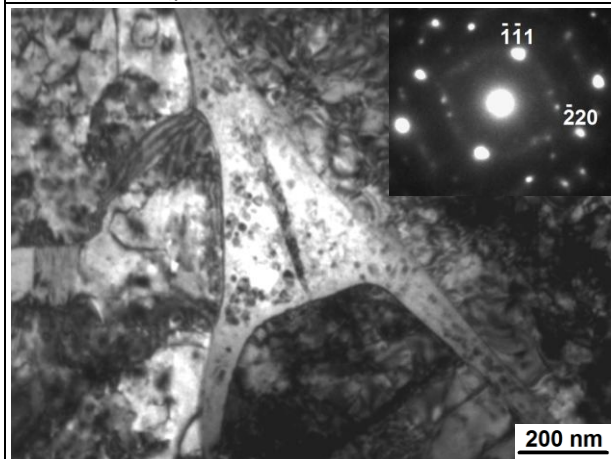
II.5 Muestras 122 ppm de H (Plano RA)



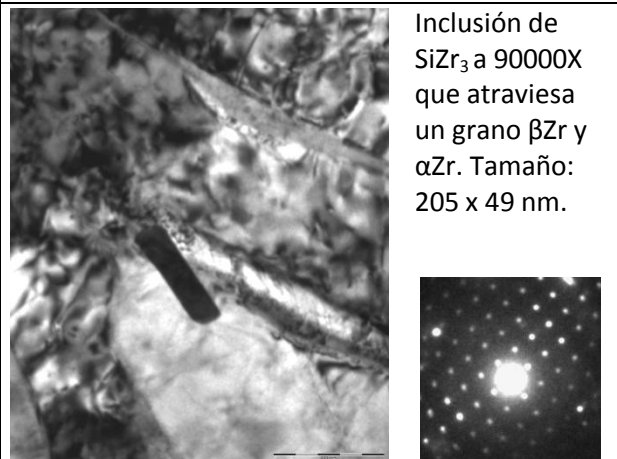
Grano βZr de forma irregular con partículas ω en su interior. La imagen DF se obtuvo de la reflexión indicada ($\bar{1}10$) $_{\beta}$ coincidente con ($\bar{1}01\bar{1}$) $_{\omega}$. ZA (β): $[110]$. ZA (ω): $[\bar{1}2\bar{1}0]$.



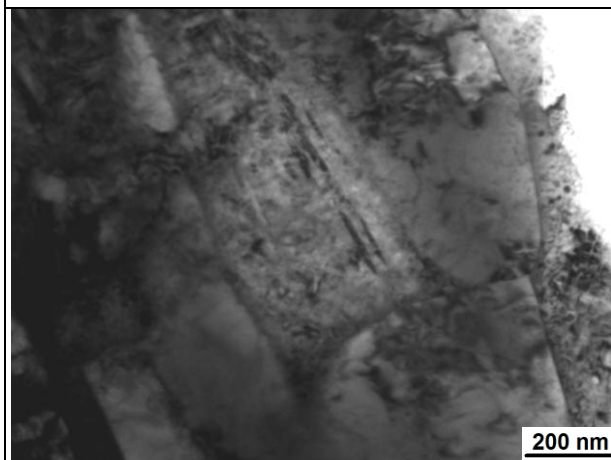
Grano αZr de forma irregular. ZA (α): $[14\bar{5}3]$. La imagen DF se obtuvo de la reflexión ($1\bar{1}01$).



Grano βZr con hidruro δ precipitado en su interior. ZA (δ): $[112]$. Notar las partículas ω aledañas.



Inclusión de SiZr_3 a 90000X que atraviesa un grano βZr y αZr . Tamaño: 205 x 49 nm.



Grano βZr con hidruros precipitados en su interior. Notar la ruptura de la lámina en una zona con partículas ω .

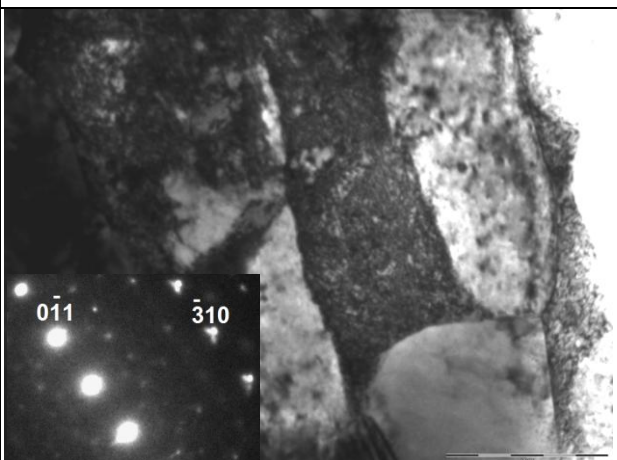
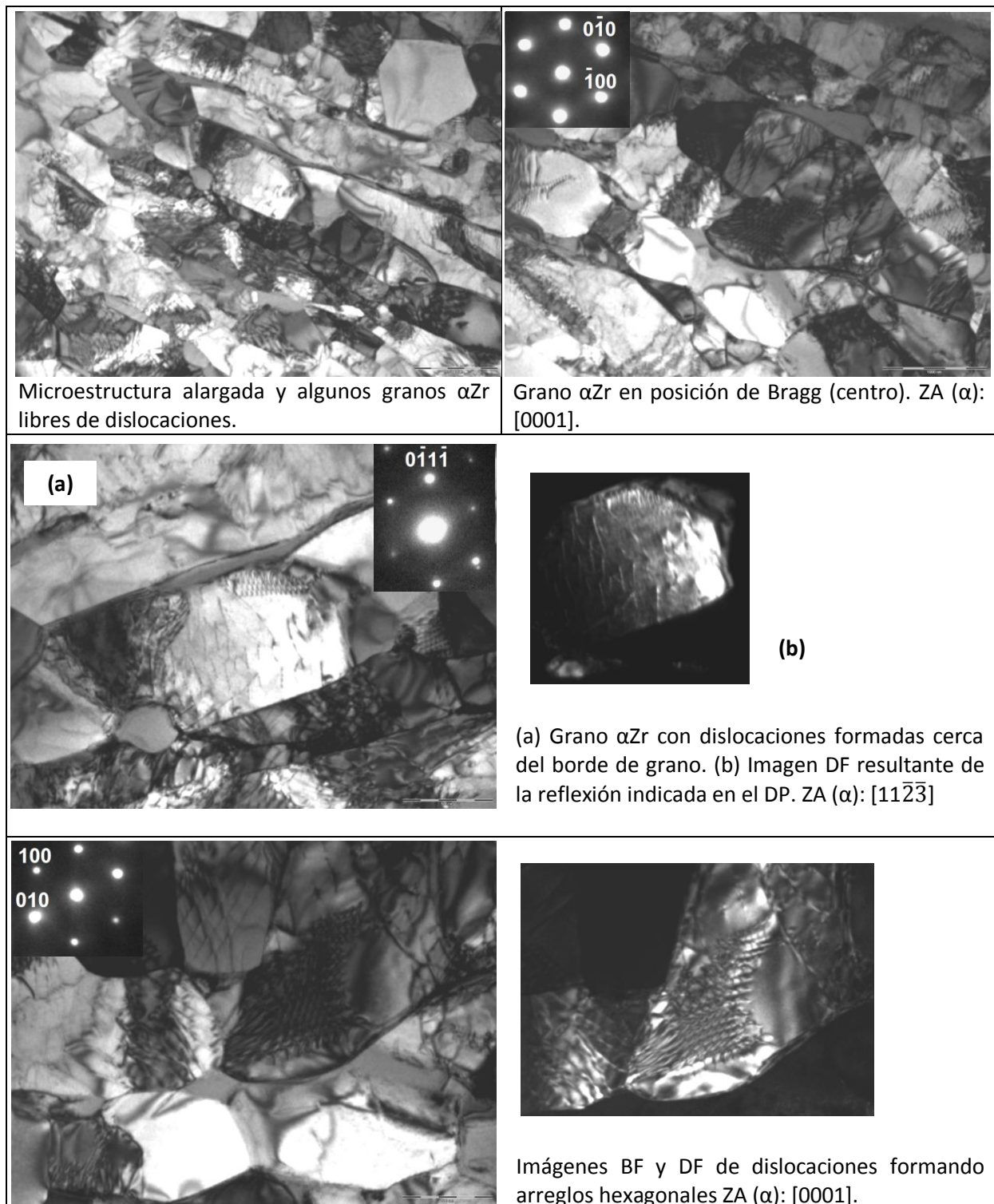
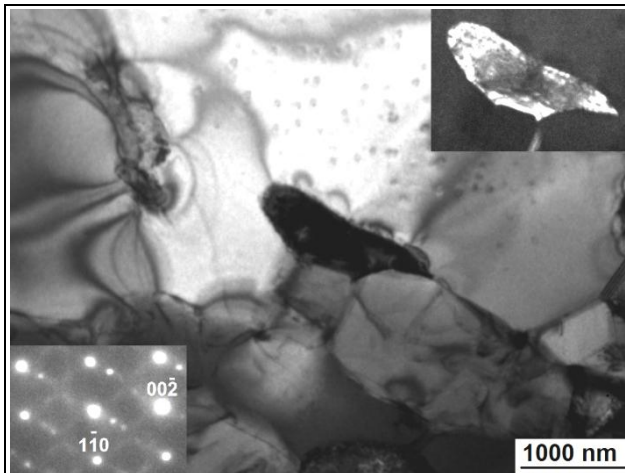


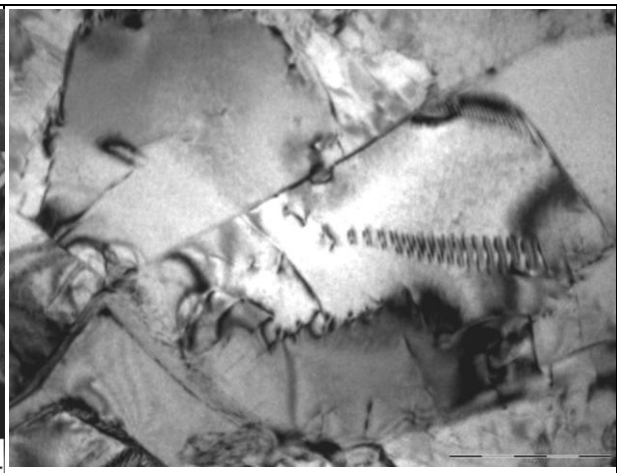
Imagen DF del mismo grano βZr que se rotó un ángulo α de 7° . ZA (β): $[133]$.

II.6 Muestras tratadas a 750°C x 30 minutos

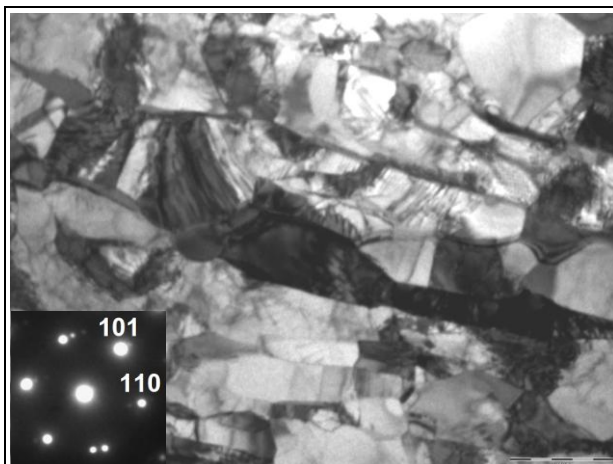




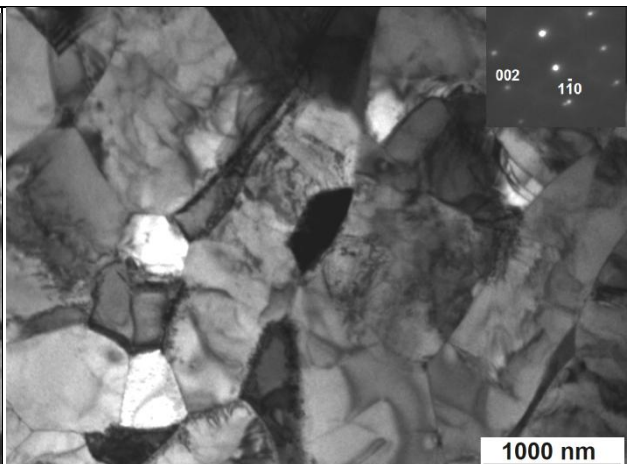
Grano β Zr ubicado en el extremo de grano α Zr libre de deformación. ZA (β): $[110]$.



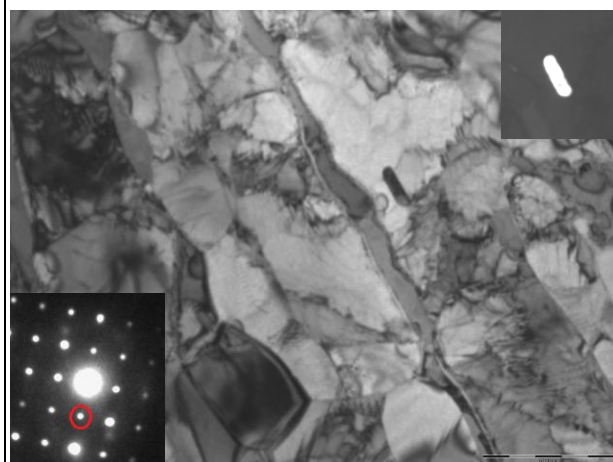
Arreglos de dislocaciones a 53000X.



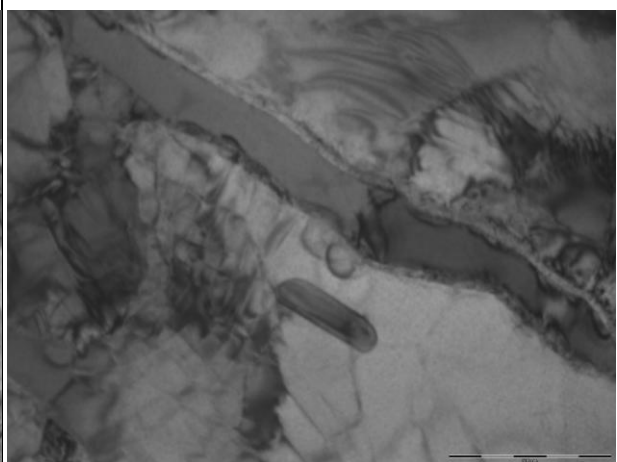
Grano β Zr de espesor variable. ZA(β): $[1\bar{1}\bar{1}]$.



Grano β Zr pequeño en zona central. ZA (β): $[110]$

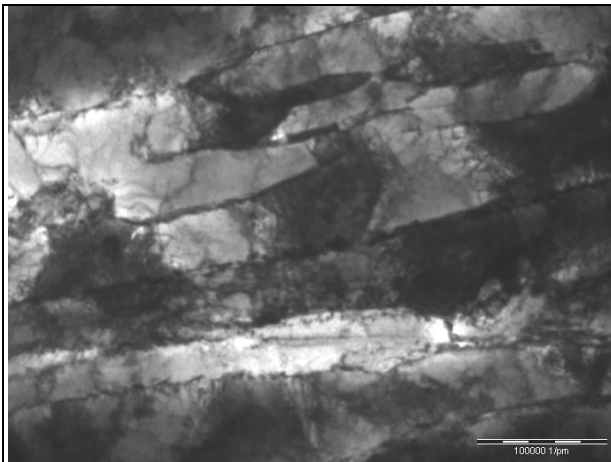


Siliciuro de Zr. La imagen DF se obtuvo de la reflexión señalada (111) en el DP. ZA (SiZr_3): $[112]$.

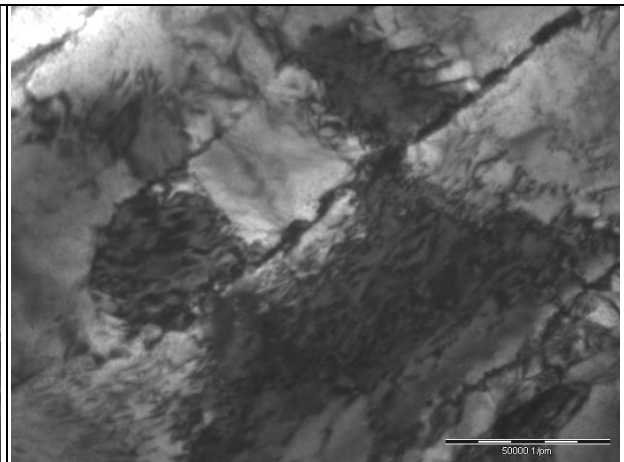


Siliciuro de Zr precipitado en fase α Zr. Tamaño: 350 x 98 nm. Magnificación: 53000X.

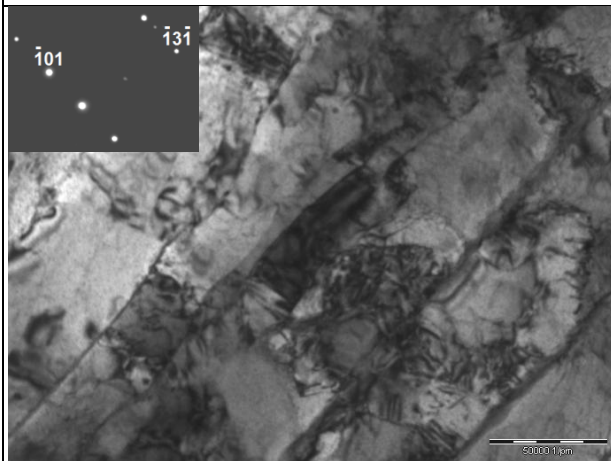
II.7 Muestras tratadas a 500°C x 168 horas



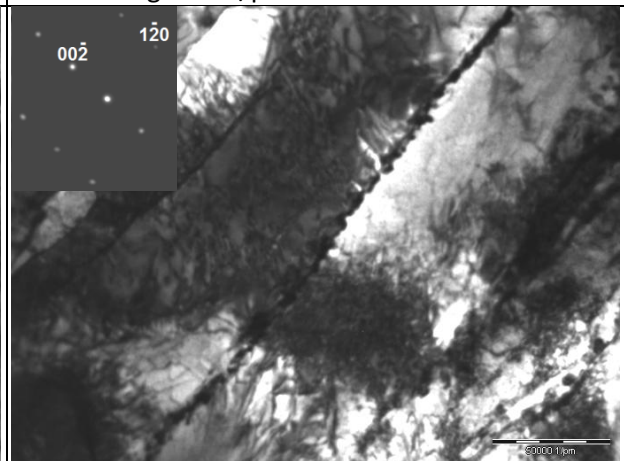
Microestructura a 21000 X de granos alargados α Zr rodeados de filamentos β más delgados.



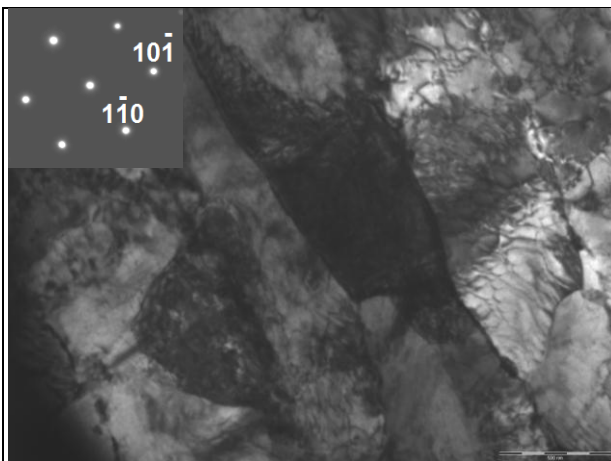
Filamentos de fase β Zr descompuestos en partículas ricas en aleantes formadas en los bordes de grano α/β .



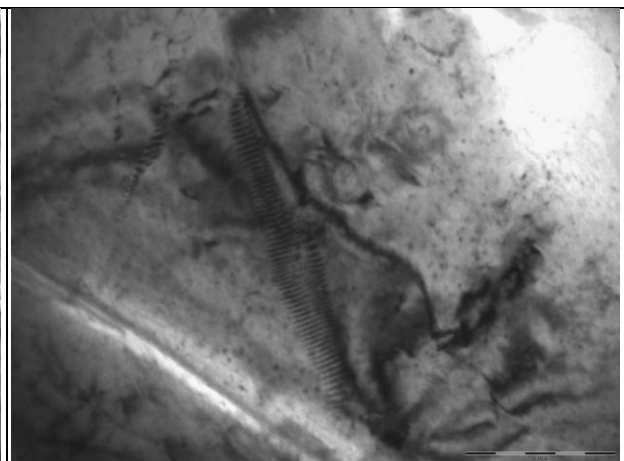
Grano α Zr (zona central) con ZA (α): $[\bar{5}419]$.



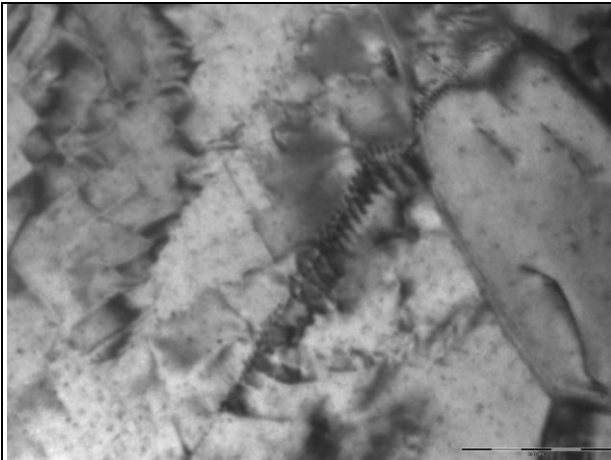
Descomposición de filamento β Zr (zona central) en partículas discretas. El DP corresponde a la fase α Zr. ZA (α): $[10\bar{1}0]$.



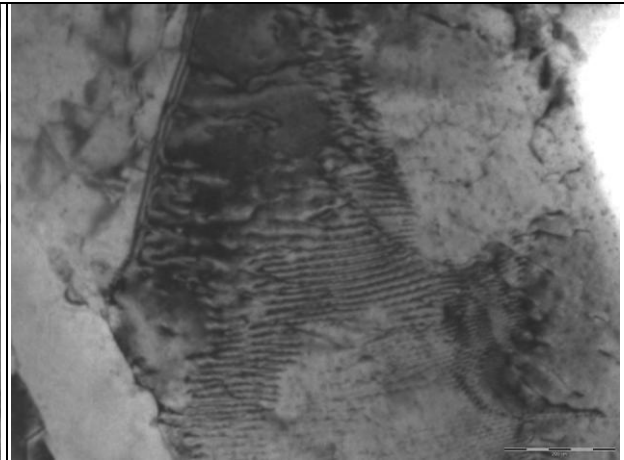
Grano α Zr con ZA (α): $[11\bar{2}3]$.



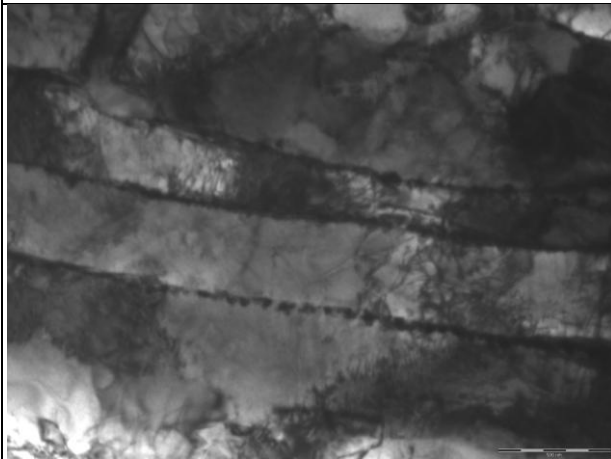
Apilamiento de dislocaciones. Magnificación 120000X.



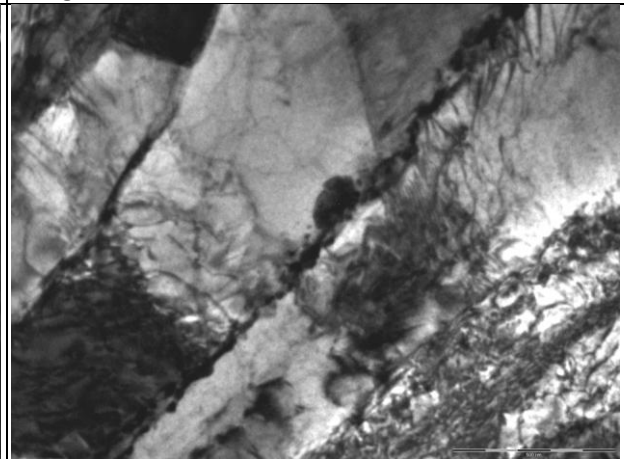
Dislocaciones en borde grano α/α . Magnificación 120000X.



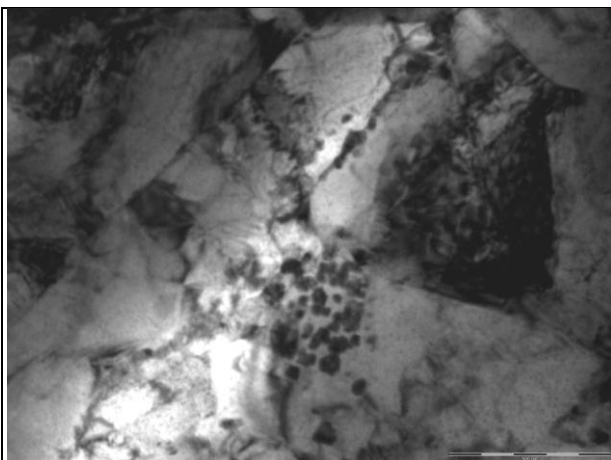
Franjas de Moure formadas por óxidos. Magnificación 90000X.



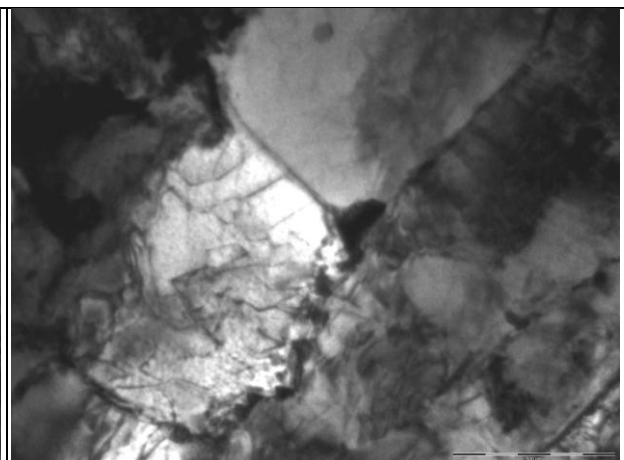
Filamentos de fase β descompuestos en partículas discretas.



Partículas ricas en betágenos producidas por la descomposicion de de la fase β .

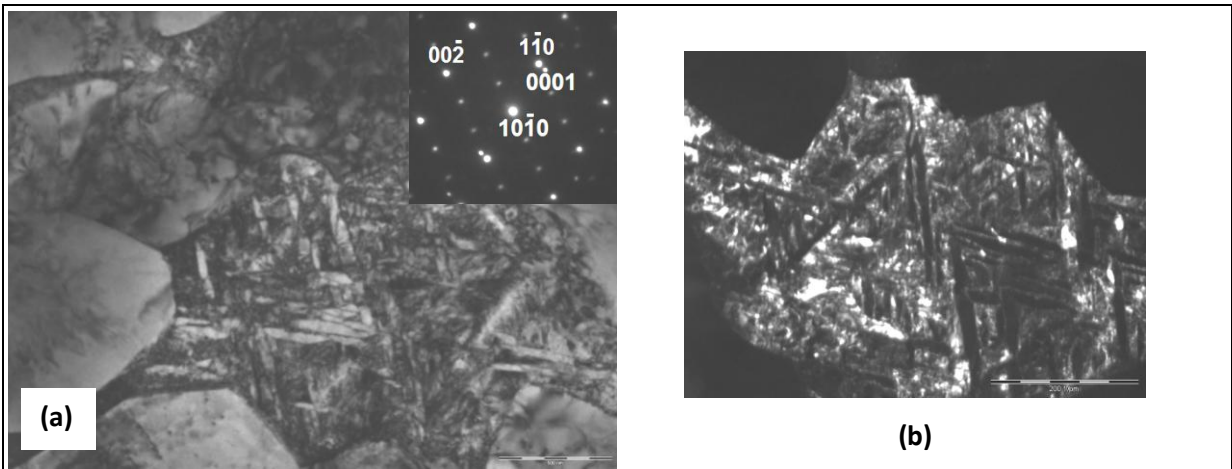


Partículas formadas en antiguo grano β Zr. Tamaño medio: 35nm.

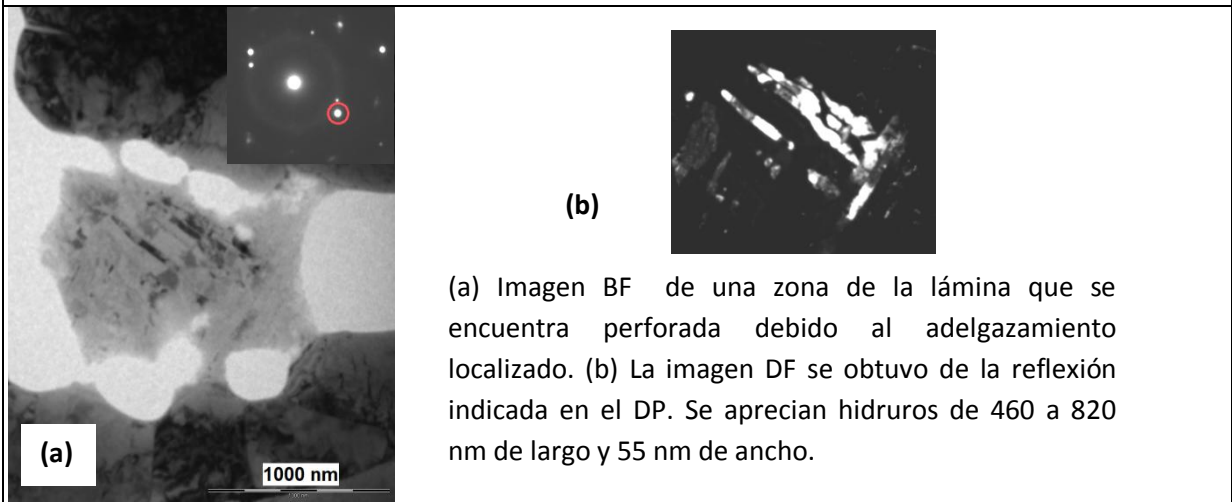


Precipitados formados en punto triple y en borde de grano α/β ricos en Fe, Nb y Mo.

II.8 Muestras tratadas a 400°C x 360 horas



(a) Placas de hidruros precipitadas en grano β Zr. (b) La imagen DF se obtuvo de la reflexión $(00\bar{2})$. En el DP se presentan reflexiones de fase β Zr y ω . ZA (β): $[110]$. ZA (ω): $[1\bar{2}10]$.



(a) Imagen BF de una zona de la lámina que se encuentra perforada debido al adelgazamiento localizado. (b) La imagen DF se obtuvo de la reflexión indicada en el DP. Se aprecian hidruros de 460 a 820 nm de largo y 55 nm de ancho.

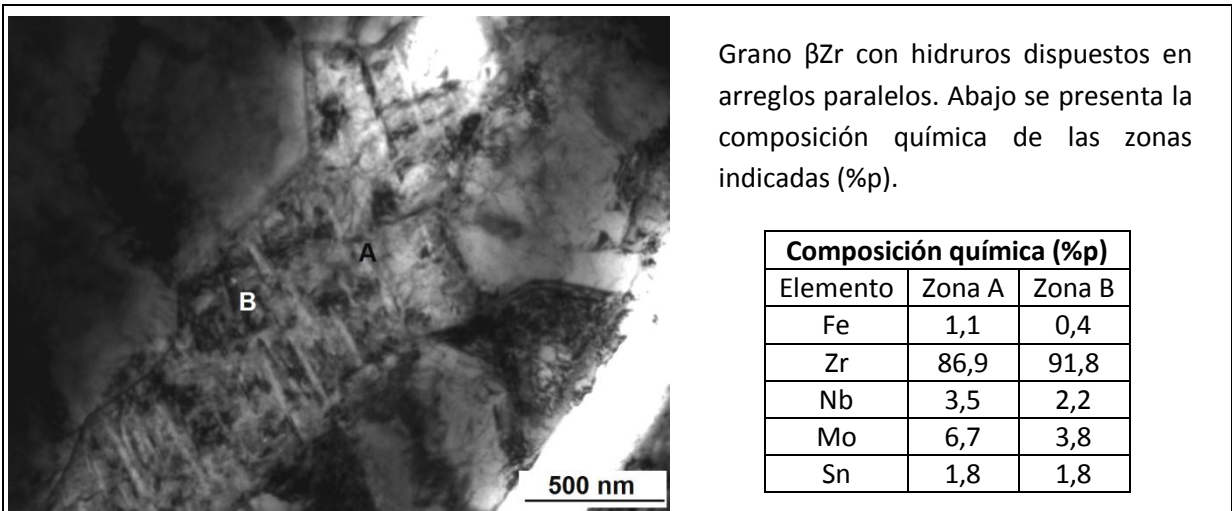
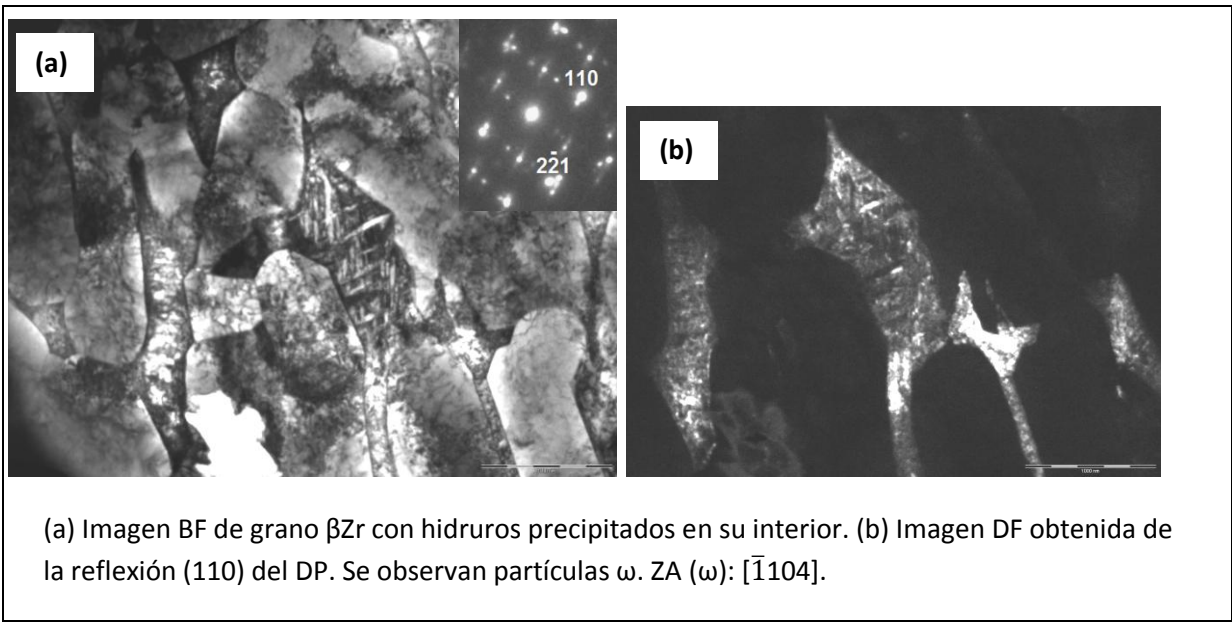
A

B

1000 nm

Composición química (%p)		
Elemento	Zona A	Zona B
Fe	1,1	0,4
Zr	86,9	91,8
Nb	3,5	2,2
Mo	6,7	3,8
Sn	1,8	1,8

Micrografía BF a 27500X. Se observan hidruros precipitados en grano β . Se presenta además los resultados del análisis EDS realizado en las zonas señaladas (%p).



FUTURAS LINEAS DE TRABAJO

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se plantean las siguientes líneas de investigación:

- Estudiar el efecto de las posibles temperaturas de operación (entre 350° y 625°C en tubos de presión de reactores CANDU de IV generación) en la microestructura del material tratado a 750°C, el cual según otros trabajos, presenta las mejores propiedades mecánicas y buen comportamiento frente a la RDIH.
- Se propone utilizar otro método, como el análisis de imágenes, para la estimación de las fracciones en volumen de la fase β , a los efectos de comparar y validar los resultados obtenidos en este trabajo.
- Ensayar mezclas de reactivos menos enérgicos para la preparación de láminas delgadas de manera de evitar el desprendimiento de las zonas hidruradas. Esto permitiría la observación y estudio de los hidruros macroscópicos, principales responsables del fenómeno de RDIH.
- Medición de las temperaturas de transformación de fases a partir de métodos dinámicos (calorimetría, dilatometría, resistometría, etc.) en sistemas Zr-Sn-Nb-Mo. Confección de diagramas TTT.

PUBLICACIONES

Revistas Internacionales con Referato

Z. E. Celiz, M. Lani Saumell, R. A. Versaci, P. B. Bozzano, "*Microstructural Characterization of Excel Zirconium Alloy*", *Procedia Material Science*, Vol. 8 (2015) pp. 442-450.

Memorias de Congresos

Z. E. Celiz, M. Lani Saumell, R. A. Versaci, P. B. Bozzano, "*Caracterización de la aleación Excel mediante microscopía óptica y de barrido*", *Acta Microscópica*, Memorias SAMIC 2012, Vol. 21. Supp. A. (2012).

Z. E. Celiz, M. Lani Saumell, R. A. Versaci, P. B. Bozzano, "*Caracterización microestructural de la aleación Excel*", 4to JIM Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia de Materiales, Mar del Plata, Octubre de 2012.

Z. E. Celiz, M. Lani Saumell, R. A. Versaci, P. B. Bozzano, "*Caracterización microestructural de la aleación Excel*", XXXIX Reunión anual Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN 2012, Buenos Aires, Diciembre de 2012.

Z. E. Celiz, M. Lani Saumell, R. A. Versaci, P. B. Bozzano, "*Caracterización Microestructural de la aleación Excel*", 13er Congreso Internacional en Ciencia Tecnología en Metalurgia y Materiales SAM CONAMET 2013, Puerto Iguazú, Agosto de 2013.

REFERENCIAS

- [1] R.A. Holt, "In-reactor deformation of cold-worked Zr-2.5Nb pressure tubes"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 372 (2008), pp. 182-214.
- [2] B.A. Cheadle, "Introduction to the physical metallurgy of zirconium alloys"; Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Nuclear Laboratories, Lecture N°1 (1974), pp. 1-17.
- [3] R.A. Holt, B.A. Cheadle, "Development potential of Zr alloys"; Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Nuclear Laboratories, Lecture N°9 (1974), pp. 153-163.
- [4] B.A. Cheadle, "The development of Zr-2.5Nb pressure tubes for CANDU reactors"; Zirconium in the Nuclear Industry, 16th International Symposium, ASTM STP 1529 (2011), pp. 67-87.
- [5] E.F. Ibrahim, B.A. Cheadle, "Development of zirconium alloys for pressure tube in CANDU reactors", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 24 (1985), pp. 273-281.
- [6] J.Bair, M.A. Zaeem, M. Tonks, "A review on hydride precipitation in zirconium alloys"; Journal of Nuclear Materials, Vol 466 (2015), pp. 12-20.
- [7] M. Lager, A. Donner, "The effect of stress on orientation of hydrides in zirconium alloy pressure tube Materials"; Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 24 (1985), pp. 235-243.
- [8] C.E. Ells, "The stress orientation of hydride in zirconium alloys"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 35 (1970), pp. 306-315.
- [9] R.N. Singh, R. Kishore, S.S. Singh, T.K. Sinha, B.P. Kashyap, "Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt% Nb pressure tube alloy"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 325 (2004), pp. 26-33.
- [10] B.A. Cheadle, C.E. Coleman, J.F.R. Ambler, "Prevention of Delayed Hydride Cracking in Zirconium Alloys"; Zirconium in the Nuclear Industry, 7th International Symposium, ASTM STP 939 (1987), pp. 224-242.
- [11] B. Cox, "Environmentally induced cracking of zirconium alloys - A review"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 170 (1990), pp. 1-23.
- [12] S. Sagat, C.K. Chow, M.P. Puls, C.E. Coleman, "Delayed hydride cracking in zirconium alloys in a temperature gradient"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 279, (2000), pp. 107-117.
- [13] J.P. Abriata, J.C. Bolcich, "The Nb-Zr system"; Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 3, No 1 (1982), pp. 34-44.

- [14] R. Choubey, S. A. Aldridge, J.R. Theaker, C.D Cann, C. E Coleman, "Effects of extrusion-billet preheating on the microstructure and properties of Zr-2.5Nb pressure tube Materials"; Zirconium in the Nuclear Industry, 11th International Symposium, ASTM STP 1295 (1996), pp. 657-675.
- [15] B.A. Cheadle, C.E. Ells, W. Evans, "The development of texture in zirconium alloy tubes", Journal of Nuclear Materials, Vol. 23, Issue 2 (1967), pp. 199-208.
- [16] S.A. Aldridge, B.A. Cheadle, "Age hardening of Zr-2.5 wt % Nb slowly cooled from the (α + β) phase field"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 42, (1972), pp. 32-42.
- [17] M. Griffiths, J.E. Winegar, A. Buyers, "The transformation behaviour of the β phase in Zr-2.5 Nb pressure tubes"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 383, (2008), pp. 28-33.
- [18] M. Griffiths, W.G. Davies, A.R. Causey, G.D. Moan, R.A. Holt, S.A. Aldridge, "Variability of in-reactor diametral deformation for Zr-2.5Nb pressure tubing"; Zirconium in the Nuclear Industry, 13th International Symposium, ASTM STP 1423 (2002), pp. 796-810.
- [19] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester, "H-Zr (Hydrogen-Zirconium)"; Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys (2000), pp. 309-322.
- [20] Z. Zhao, M. Blat-Yriex, J.P. Morniroli, A. Legris, L. Thuinet, Y. Kihn, A. Ambard, L. Legras, "Characterization of Zirconium hydrides and Phase Field approach to a Mesoscopic Scale modeling of their precipitation"; Zirconium in the Nuclear Industry, 15th International Symposium, ASTM STP 1505 (2009), pp. 29-50.
- [21] J. Goldak, L.T. Lloyd, C.S. Barrett, "Lattice Parameters, Thermal Expansions, and Grüneisen Coefficients of Zirconium, 4.2 to 1130°K", Physical Review, Vol. 144 (1966), pp. 478-484.
- [22] P. Villars, L. D. Calvert, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", ASM International, Vol. 4 (1991).
- [23] G.M. Benites, A. Fernández Guillermet, G.J. Cuello, J. Campo, "Structural properties of metastable phases in Zr-Nb alloys I. Neutron diffraction study and analysis of lattice parameters"; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 299 (2000) pp. 183-188.
- [24] D.K. Rodgers, C.E. Coleman, M. Griffiths, G.A. Bickel, J.R. Theaker, I. Muir, A.A. Bahurmuz, S. St. Lawrence, M. Resta Levi, "In reactor performance of pressure tubes in CANDU reactors"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 383 (2008) pp. 22-27.
- [25] N. Christodoulou, A. R. Causey, R.A. Holt, C.N. Tome, N. Badie, R.J. Klassen, "Modelling in reactor deformation of Zr-2.5Nb pressure tubes in CANDU power reactors"; Zirconium in the Nuclear Industry, 11th International Symposium, ASTM STP 1295 (1996) pp. 518-540.

- [26] C.D. Williams, C.E. Ells, P.R. Dixon, "Development of high strength zirconium alloys"; Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 11, N°1 (1972), pp. 257-271.
- [27] E.F. Ibrahim, E.G. Price, A.G. Wysiekierski, "Creep and stress-rupture of high strength zirconium alloys"; Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 11, N°1 (1972), pp. 273-283.
- [28] B. A. Cheadle, R.A. Holt, V. Fidleris, A. R. Causey, V. F. Urbanic, "High strength, creep resistant Excel pressure tubes"; Zirconium in the Nuclear Industry, 5th International Symposium, ASTM STP 754 (1982) pp. 193-207.
- [29] B. A. Cheadle, R.A. Holt, "Canadian Patent: Low in reactor creep Zr base alloy tubes"; AECL (1984).
- [30] D.F. Torgerson, B. A. Shalaby, S. Pang, "CANDU technology for Generation III and IV reactors"; Nuclear Engineering and Design, Vol. 236 (2006), pp. 1565-1572.
- [31] C.K. Chow, H. F. Khartabil, "Conceptual fuel channel designs for CANDU-SCWR"; Nuclear Engineering and Technology, Vol. 40, N°2 (2008), pp. 139-146.
- [32] M. Sattari, R.A. Holt, M.R. Daymond, "Phase transformation temperatures of Zr alloy Excel"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 235 (2013), pp. 241-249.
- [33] L.M.E. Ponzoni, J.I. Mieza, E. De Las Heras, G. Domizzi, "Comparison of delayed hydride cracking behavior of two zirconium alloys"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 439 (2013), pp. 238-242.
- [34] M. Sattari, R.A. Holt, M.R. Daymond, "Aging response and characterization of precipitates in Zr alloy Excel"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 452 (2014), pp. 265-272.
- [35] M. Sattari, R.A. Holt, M.R. Daymond, "Variant selection and transformation texture in zirconium alloy Excel"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 453 (2014), pp. 120-123.
- [36] H. Yu, K. Zhang, Z. Yao, M.A. Kirk, F. Long, M.R. Daymond, "Metastable phases in Zr-Excel alloy and their stability under heavy ion (Kr^{2+}) irradiation"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 469 (2016), pp. 9-19.
- [37] A. Salinas Rodriguez, M.G. Akben, J.J. Jonas, E.F. Ibrahim, "Comparative study of deformation behaviour of Zr-2.5Nb and Excel pressure tubes"; Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 24 (1985), pp. 259-272.
- [38] L. M. E. Ponzoni, "Tesis Doctoral: Estudio de la aleación Excel y su potencial uso en tubos de presión de centrales nucleares CANDU"; Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de tecnología Prof. Jorge A. Sábato (2015).
- [39] C.E. Ells, C.E. Coleman, B.A. Cheadle, S. Sagat, D.K. Rodgers, "The behaviour of hydrogen in Excel alloy"; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 231 (1995), pp. 785-791.

- [40] G.D. Moan, C.E. Coleman, E.G. Price, D.K. Rodgers, S. Sagat, "Leak-before-break in the pressure tubes of CANDU reactors"; International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 43 (1990), pp. 1-21.
- [41] J.I. Mieza, "Tesis Doctoral: Rotura diferida inducida por hidruros en Zr-2,5Nb"; Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de tecnología Prof. Jorge A. Sábato (2009).
- [42] Soft Imaging System GmbH, "Scandium Platform for SEM"; Version 5.0 Microsoft Windows NT 5.1, FEI Company.
- [43] Instrucciones de control FAE-IC-LC-035, "Determinación de la orientación preferencial de hidruros en tubos de aleaciones de circonio" (1993).
- [44] Olympus soft imaging solutions, "Item imaging platform for TEM"; Version 6.0 Microsoft Windows NT 6.1.
- [45] ASTM International, "Standard Test method for determining volume fraction by systematic manual point count", E-562-02 (2002).
- [46] W. Kraus, G. Nolze, "PowderCell for Windows Version", Version 2.4.8.03.2000, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Alemania.
- [47] P. Stadelmann, "JEMS-Electron Microscopy Software Java Version", Version 3.7624U2012 (1999-2012) CIME, EPFL, Suiza.
- [48] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, "Electron Microscopy and Analysis Third Edition"; Taylor and Francis (2001).
- [49] D.B. Williams, C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science"; Springer (2009).
- [50] C.E. Ells, "Hydrides precipitates in Zr alloys (a review)"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 28 (1968) pp. 129-151.
- [51] E. Tulk, M. Kerr, M.R. Daymond, "Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr-2,5 wt% Nb"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 425 (2012), pp. 93-104.
- [52] V. Perovic, G. C. Weatherly, C. J. Simpson, "Hydride precipitation in α/β zirconium alloys"; Acta Metallurgical, Vol. 31, N° 9 (1983), pp. 1381-1391.
- [53] V. Perovic, G. C. Weatherly, "The nucleation of hydrides in a Zr-2,5wt% Nb alloy"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 126 (1984), pp. 160-169.
- [54] V. Baykov, R. Jerlerud Perez, P.A. Korzhavyi, B. Sundman, B. Johansson, "Structural stability of intermetallic phases in the Zr Sn system"; Scripta Materialia, Vol. 55 (2006), pp. 485-488.
- [55] J. Bair, M. A. Zaeem, M. Tonks, "A review on hydride precipitation in zirconium alloys"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 466 (2015) pp. 12-20.

- [56] C. E. Ells, "Behaviour of hydrogen in zirconium alloys"; Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Nuclear Laboratories, Lecture N°4 (1974), pp. 67-80.
- [57] D. Kathamian, V. C. Ling, "Hydrogen solubility limits in α - and β -zirconium"; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 253-254 (1997), pp. 162-166.
- [58] B. Cox, "Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 336 (2005), pp. 331-368.
- [59] A.T. Motta, A. Yilmazbayhan, R.J. Comstock, J. Partezana, G.P. Sabol, B. Lai, Z. Cai, "Microstructure and Growth Mechanism of Oxide Layers Formed on Zr Alloys Studied with Micro-Beam Synchrotron Radiation"; Zirconium in the Nuclear Industry, 14th International Symposium, ASTM STP 1467 (2005), pp. 1-26.
- [60] G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G.J. Cuello, J. Campo, "Structural properties and high-temperature reactions of the metastable omega phase in Zr-Nb alloys"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 341 (2005) pp. 1-11.
- [61] A.J. Perkins, P.E. Yaffe, R.F. Hehemann, "The athermal omega transformation in Zr-Nb alloys Metallurgical Transactions"; Metallurgical Transactions Vol. 1 (1970), pp. 2785-2790.
- [62] B.A. Cheadle, S. A. Aldridge, "The transformation and age hardening behavior of Zr-19%Nb"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 47 (1973), pp. 255-258.
- [63] B. Nath, G.W. Lorimer, N. Ridley, "The relationship between gamma and delta hydrides in zirconium-hydrogen alloy of low hydrogen concentration"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 49 (1973), pp. 262-280.
- [64] B. Nath, G.W. Lorimer, N. Ridley, "Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in α -zirconium"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 58 (1975), pp. 153-162.
- [65] J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer, N. Ridley, "The precipitation of zirconium hydride in Zr and Zircaloy-2"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 42 (1972), pp. 142-160.
- [66] N.A.P. Kiran Kumar, J.A. Szpunar, Z. He, "Preferential precipitation of hydrides in textured Zircaloy-4 sheets"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 403 (2010), pp. 101-107.
- [67] N.A.P. Kiran Kumar, J.A. Szpunar, Z. He, "Microstructural studies and crystallographic orientation of different zones and δ -hydrides in resistance welded Zircaloy-4 sheets"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 414 (2011), pp. 341-351.
- [68] K.V. Mani Krishna, D. Srivastava, G.K. Dey, V. Hiwarkar, I. Samajdar, S. Banerjee, "Role of grain/phase boundary nature on the formation of hydrides in Zr-2,5Nb alloy"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 414 (2011), pp. 270-275.
- [69] D.O. Northwood, R.W. Gilbert, "Hydrides in Zirconium - 2,5 wt % Nb alloy pressure tubing"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 78 (1978), pp. 112-116.

- [70] K.V. Mani Krishna, D. Srivastava, G.K. Dey, V. Hiwarkar, "Role of grain/phase boundary nature on the formation of hydrides in Zr-2,5Nb alloy"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 414 (2011), pp. 270-275.
- [71] S. Neogy, D. Srivasta, R. Tewari, R.N. Singh, G.K. Dey, S. Banerjee, "Microstructural study of hydride formation in Zr-1Nb alloy"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 322 (2003), pp. 195-203.
- [72] L. Lanzani, M. Ruch, "Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 324 (2004), pp. 165-176.
- [73] M. Zinkevich, N. Mattern, "Thermodynamic assessment of the Mo-Zr system"; *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 23 (2002), pp. 156-162.
- [74] D. Arias, M.B. Granovsky, J.P. Abriata, "The Fe-Zr (Iron-Zirconium) System"; *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ASM Internationals, (1993), pp.467-472.
- [75] V. Perovic, A. Perovic, G.C. Weatherly, L.M. Brown, G.R. Purdy, R.G. Fleck, R.A. Holt, "Microstructural and microchemical studies of Zr-2,5 Nb pressure tube alloy"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 205 (1993), pp. 251-257.
- [76] V. Perovic, A. Perovic, G.C. Weatherly, G.R. Purdy, R.G. Fleck, "A study of the distribution of Nb and Fe in two-phase Zr-2.5 wt% Nb alloys"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 199 (1993), pp. 102-111.
- [77] S. Mishra, K.S. Sivaramakrishnan, M.K. Asundi, "Formation of the gamma phase by a peritectoid reaction in the zirconium-hydrogen system"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 45 (1972), pp. 235-244.
- [78] G.C. Weatherly, "The precipitation of γ -hydride plates in zirconium"; *Acta Metallurgica*, Vol. 29 (1980), pp. 501-512.
- [79] R. Tewari, D. Srivastava, G.K. Dey, J.K. Chakravarty, S. Banerjee, "Microstructural evolution in zirconium based alloys"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 383 (2008), pp. 153-171.
- [80] M. Griffiths, W. Phythian, S. Dumbill, "Comments on Fe distribution in Zr-2.5Nb pressure tubing"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 207 (1993), pp. 353-356.
- [81] Y.P. Lin, V. Perovic, "Zr silicide particles in Zr-2.5Nb pressure tube material: influence of oxidation and irradiation"; *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 280 (2000), pp. 120-125.
- [82] H. Okamoto, "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, Metals Park, (1990), p. 3382.
- [83] N. Ramasubramanian, V. Perovic, M. Leger, "Hydrogen transport in the oxide and hydrogen pickup by the metal during out- and In-Reactor corrosion of Zr-2.5Nb pressure tube material"; *Zirconium in the Nuclear Industry, 12th International Symposium, ASTM STP 1354* (2000), pp. 853-876.

- [84] B.A. Cheadle, "The microestructure and mechanical properties of zirconium alloy"; Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Nuclear Laboratories, Lecture N°2 (1974), pp. 22-42.
- [85] R.W. Cahn, P. Haasen, "Physical metallurgy. Fourth, revised and enhanced edition"; Vol. 3, Chapter 28: Recovery and Recrystallization, North Holland (1996).
- [86] G.K. Dey, R.N. Singh, R. Tewari, D. Srivastava, S. Banerjee, "Metastability of the β - phase in Zr rich Zr-Nb alloys"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 224 (1995) pp. 146-157.
- [87] C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, "Encyclopedia of Materials Characterization"; Butterworth-Heinemann, Manning Publications Co. (1992).
- [88] M. Ipohorski, "Microscopía electrónica de láminas delgadas". Curso Microscopía Electrónica y Microanálisis. Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto Sabato (1996).
- [89] B. Fultz, J. Howe, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials - Third edition"; Springer (2008).
- [90] V. Perovic, G.C. Weatherly, R.G. Fleck, "Characterization of dislocation substructures in Zr-2,5Nb pressure tubes alloys"; Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 24 (1985), pp. 253-257.
- [91] M. Ipohorski, P. Bozzano, R. Versaci, "Microanálisis dispersivo en energía". Curso Microscopía Electrónica y Microanálisis. Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto Sabato (2000).