

Universidad Nacional de San Martín

**Instituto de Tecnología
Prof. Jorge A. Sabato**

**Análisis microestructural de óxidos de aleaciones de
Circonio**

Autora

Patricia B. Bozzano

Directores

**Dr. Raúl A. Versaci
Dr. Miguel Ipohorski**

Tesis para obtener el título de *Doctora en Ciencia y Tecnología Mención Materiales*

República Argentina

1997

A Sebastián, por su amor de cada día,

A Julieta y al bebé que nacerá el mes entrante

A mis padres.

Prefacio

El presente trabajo de tesis para obtener el título de Doctora en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, del Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sabato, se realizó en los laboratorios del Departamento Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, institución por la que fui becada para tal efecto desde abril de 1993.

Deseo expresar aquí mi agradecimiento a todo el personal del departamento que colaboró en el desarrollo del presente trabajo. En particular, quiero manifestar mi sincero reconocimiento a:

Mis Directores, Raúl Versaci y Miguel Ipohorski, por su guía y apoyo constante.

Mis compañeros de sector, en estricto orden alfabético, Néstor Marcone y Bernardo Pentke, por su asistencia técnica y *logística*, Fabiana Bottini, Adriana Domínguez, Susana Losada y Sara Novas, que con tanto esmero prepararon el material fotográfico.

Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero, que con paciencia, me transmitieron parte del *arte* de la metalografía.

Julio Papalia, por el trabajo en cuarzo, Daniel Goycochea, por los tratamientos térmicos y Andrés Kutrán, por la preparación de la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$.

Claudio DiGrillo, por la obtención de los diagramas de difracción y a Hilario Cortés y Rubén Gonzales por las mediciones en la microsonda electrónica.

También en orden alfabético, a Silvia Balart, Ariel Danón, Marta Granovsky y María Ortiz Albuixech, por su colaboración y las fructíferas discusiones mantenidas durante estos años.

Finalmente, quiero recordar a mis compañeros del XII Curso de Materiales, y en forma especial, a Martha Mirassou y Liliana Montoto.

Patricia B. Bozzano
Octubre 1997

Resumen

El análisis estructural de los óxidos de aleaciones de circonio, ha sido un tema de estudio durante las últimas décadas debido a su influencia en el proceso de fabricación de vainas para elementos combustibles de reactores de potencia y en el posterior proceso de corrosión de las mismas en servicio en medios acuosos. Existen trabajos publicados sobre caracterización y crecimiento de las capas de óxido, sobre la evolución de los precipitados cuando la aleación es oxidada o irradiada y de la influencia de estos en la resistencia a la corrosión, pero aún faltan datos sobre la caracterización y la distribución de estas partículas de segunda fase. Tampoco existe información publicada sobre la oxidación de la aleación de los precipitados presentes en el Zry-4: la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$.

En el presente trabajo de tesis, se realizó primeramente un estudio sistemático del crecimiento de óxidos de Zry- 4 en horno abierto a 650°C . Se caracterizó la microestructura utilizando técnicas de Microscopía Óptica y Electrónica de barrido (SEM) y se obtuvo la cinética de crecimiento. Luego, se continuó con la caracterización de los precipitados del Zry- 4 antes y después del proceso de oxidación. Con este fin, las probetas fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos para el crecimiento de los precipitados. Técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permitieron caracterizar el tamaño de los mismos, hallándose partículas de 1 a 5 micrones, de acuerdo al tratamiento elegido. Algunas de las probetas, fueron posteriormente oxidadas al aire en horno abierto a 650°C . El microanálisis Dispersivo en Energía (EDS) y en longitud de onda (WDS), revelaron cambios de composición química en el precipitado al oxidarse: en probetas no sometidas a procesos de oxidación, los precipitados están compuestos por Zr, Cr y Fe mientras que finalizado el proceso de oxidación no se detecta Fe dentro del precipitado.

Finalmente, para clarificar el proceso anteriormente descrito, se preparó la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ con la composición más frecuente en el precipitado ($\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$) y se la oxidó en iguales condiciones que a las probetas de Zry-4. Los

resultados de las experiencias de difracción de Rayos- X indicaron como fases presentes la fase de Laves de la muestra fundida, hierro en estado metálico y óxido de circonio. La presencia de Fe- α fue confirmada mediante técnicas de espectroscopía Mössbauer y por la presencia de las reflexiones correspondientes al hierro en el diagrama de difracción de electrones obtenido en el Microscopio Electrónico de Transmisión. Las diferentes concentraciones relativas de hierro y cromo obtenidas mediante técnicas de microanálisis EDS y WDS, muestran los cambios de composición producidos durante el proceso de oxidación. Estos resultados reflejan un proceso de oxidación selectivo de cada uno de los elementos que la componen.

Indice

1. Introducción: Reseña sobre los procesos de corrosión - oxidación en aleaciones de Zr	1
Referencias	8
2. Fundamentos	
2.1. Transformaciones de fase	
2.1.1. Soluciones sólidas	11
2.1.2. Compuestos intermetálicos	13
2.1.3. Fases de Laves	14
2.1.4. Zr ₂ Fe y sus precipitados	16
2.1.5. Sistema ZrCrFe	17
2.2. Microscopía electrónica de transmisión: Imágenes de una partícula de segunda fase.	
2.2.1. Contraste de matriz	20
2.2.2. Contraste de precipitado	22
2.3. Diagramas de difracción de electrones: Efectos de una segunda fase.	
2.3.1. Ensanchamiento de nodos en el espacio recíproco	28
2.3.2. Doble difracción	29
2.3.3. Efectos provenientes de la estructura de los precipitados	30
2.4. Microanálisis dispersivo en energías (EDS) y longitud de onda (WDS).	
2.4.1. Principios del microanálisis cuantitativo EDS y WDS	34
2.4.2. Esquemas de corrección por efectos de matriz	39
2.4.3. Detectores de radiación característica	40
2.4.4. Efectos no deseados en microanálisis	42
Referencias	46

3. Desarrollo experimental	
3.1. Material utilizado	47
3.2. Secuencia experimental e instrumental utilizado.	
3.2.1. Primera etapa: Oxidación de Zry- 4 en horno abierto	48
3.2.2. Segunda etapa: Caracterización de precipitados	50
3.2.3. Tercera etapa: Oxidación de la fase de Laves $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.6})_2$	52
3.3. Preparación de muestras.	
3.3.1. Preparación de láminas delgadas para microscopía electrónica de transmisión	54
3.3.2. Preparación de muestras de Zry- 4 para microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	59
3.3.3. Preparación de polvos para difracción de Rayos- X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Mössbauer	59
Referencias	60
4. Oxidación de Zry-4 en horno abierto.	
Resultados	
4.1. Cinética de oxidación	61
4.2. Morfología del óxido: Microscopía óptica y electrónica de barrido	65
4.3. Difracción de Rayos- X	69
4.4. Microscopía electrónica de transmisión	
4.4.1. Observaciones al Zry- 4 sin oxidar	70
4.4.2 Formación del diagrama de difracción del óxido	73
4.4.3 Oxidación in situ de láminas delgadas de Zry- 4	76
4.4.4. Observaciones en láminas delgadas de Zry- 4 oxidado	79
Discusión	81

	Indice
Referencias	82
5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4	
Resultados	
5.1. Caracaterización de los precipitados presentes en Zry- 4 sin tratamiento de oxidación	83
5.2. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4 oxidado	90
Discusión	96
Referencias	98
6. Oxidación de la fase de Laves $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.6})_2$	
Resultados	
6.1. Caracterización de la probeta fundida	99
6.2. Caracterización del $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.6})_2$ oxidado.	
6.2.1.Observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido	101
6.2.2.Técnicas de EDS y WDS	103
6.2.3. Difracción de Rayos- X	114
6.2.4. Espectroscopía Mössbauer	117
6.2.5.Microscopía electrónica de transmisión	119
Discusión	125
Referencias	128
7. Conclusiones generales y sugerencias para futuros trabajos	129
8. Apéndice: Lista de trabajos presentados en congresos y revistas	131

1. Introducción: Reseña sobre los procesos de corrosión- oxidación en aleaciones de Zr

Debido a su baja sección de captura neutrónica, favorables propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, las aleaciones de circonio se utilizan como material estructural para reactores de agua liviana y pesada. La composición de las aleaciones base circonio originales, que recibieron el nombre comercial de Zircaloy, fueron elegidas en base a su adecuada resistencia a la corrosión en experiencias de laboratorio¹. Posteriormente, debido al incremento del flujo neutrónico al cual están expuestos los combustibles (por minimización de costos) y al aumento de la temperatura del agua de los reactores (por aumento de eficiencia térmica) fue necesario optimizar las especificaciones de las aleaciones y encontrar finalmente un Zircaloy mejorado^{2,3,4}. Hasta el presente, una gran cantidad de esfuerzo ha sido dedicado al estudio de los *procesos de oxidación*, a la determinación de la *microestructura* óptima, que a su vez está controlada por los tratamientos termomecánicos del proceso de fabricación de la aleación, y a la *influencia de los aleantes* para lograr definir la concentración más adecuada.

Estas aleaciones, al ser utilizadas en el reactor, están expuestas a *procesos de oxidación*. El Zircaloy-4 (Zry- 4), utilizado en los reactores de agua presurizada, (Pressurized Water Reactors, PWR), presenta el fenómeno de crecimiento de capas de *óxido uniforme*, mientras que en la aleación Zircaloy-2 (Zry- 2) el

1. Introducción

fenómeno dominante en los reactores de agua presurizada (Boiling Water Reactors, BWR) es la corrosión localizada llamada *corrosión nodular*.

La cinética de oxidación⁵ de distintas aleaciones de circonio en agua, vapor, oxígeno y otras atmósferas, se caracteriza por tener un período inicial aproximadamente cúbico o cuadrática, durante el cual se forma un óxido protector. Una vez que el óxido alcanza un espesor determinado, la curva que describe el proceso de crecimiento se aproxima a una recta. El óxido pierde sus propiedades de protector y pasa a ser frágil y quebradizo. A los dos períodos se los refiere como de *pre* y *post- transición* y al punto donde la cinética cambia, *punto de transición*. Son numerosos los trabajos existentes en la literatura sobre la naturaleza y la estructura de los óxidos así formados.

De acuerdo a los primeros trabajos de Garzarolli y col.⁶ en las aleaciones Zircaloy el óxido crece en forma de una barrera densa (etapa de *pre- transición*) que evoluciona hasta ser porosa (etapa de *pos- transición*) después de un cierto tiempo. Cuando se alcanza esta barrera porosa, la corrosión es controlada por la delgada capa densa ubicada sobre la interfase metal-óxido. Las mediciones de impedancia electroquímica en una serie de muestras, mostraron que la velocidad de corrosión y el espesor de esta capa delgada están correlacionados. El óxido uniforme formado sobre la superficie del metal es inicialmente un óxido sub estequiométrico casi amorfo. Luego este óxido cristaliza en forma de granos finos tetragonales equiaxiados, que crecen y al alcanzar un tamaño crítico transforman en granos monoclinicos. Una vez que se originaron estos cristales monoclinicos, el modo de cristalización sobre la interfase metal- óxido cambia de recrystalización a crecimiento preferencial de granos. Este último proceso es el que origina la estructura columnar. Esta estructura resiste las tensiones de compresión en el óxido de Zr y el modo de fractura es intergranular. Sin embargo, aún dentro de esta capa densa con estructura columnar, una cierta

fracción del óxido tiene estructura tetragonal, que transforma a granos monoclinicos después de la transición.

La transformación a granos monoclinicos produce un incremento de volumen que origina un aumento de las tensiones ya existentes dentro de la capa de óxido. Este incremento fue observado experimentalmente en los comienzos de la transición. El papel de las tensiones en el proceso de transformación tetragonal-monoclinico fue, también, discutido por Godlewski y col.⁷: la capa de óxido formada en atmósfera de oxígeno tiene una mayor proporción de óxido tetragonal que los óxidos formados en agua o vapor de agua. Esta diferencia fue explicada en términos de la ausencia de hidrógeno que es el elemento que acelera esta transformación alotrópica. Actualmente, ya es un hecho aceptado que las variaciones en las velocidades de corrosión en la transición y en la post-transición están directamente relacionadas con la fracción del óxido tetragonal en la barrera, el nivel de tensiones en el óxido y el grado de desarrollo de la estructura de granos columnares.

Otros autores, como el caso de Suzuki y Kawasaki⁸, realizaron experiencias de oxidación en aire para obtener los datos básicos necesarios para la caracterización del proceso. Muestras de cladding de Zry- 4 con tratamiento de liberación de tensiones, sin irradiar, fueron oxidadas a 350, 400, 450 y 500 °C. Algunas de estas muestras fueron sumergidas en agua de mar, secadas y recocidas. Las mediciones de ganancia de peso en función del tiempo indicaron que el proceso de oxidación en aire también se caracteriza por una región pre y post- transición, como es el caso de la oxidación en vapor a alta temperatura y agua. También se observó que las sales marinas aumentaban la ganancia de peso después del punto de transición. Los autores emplearon técnicas de microscopía óptica para caracterizar el óxido y el sustrato metálico. Se determinaron las constantes del proceso de crecimiento del óxido, encontrándose valores próximos a los de las experiencias en vapor y agua.

1. Introducción

Con respecto a la optimización de la *microestructura*, Kilp y col.⁹ resumieron las experiencias de laboratorio realizadas hasta el presente para el Zry- 4. La microestructura se describe por un parámetro "A" de normalización de los tratamientos térmicos, que en realidad corresponde al grado de precipitación de partículas de segunda fase y empobrecimiento en soluto de la matriz, pues la determinación de la distribución de tamaños de las partículas de segunda fase no es un parámetro conveniente para el control de fabricación. La influencia de los tratamientos térmicos¹ y su efecto sobre la distribución de tamaños¹⁰ de las partículas de segunda fase fue discutido desde los primeros trabajos, pero todavía no están claros los mecanismos involucrados. Es por ello que se ha definido este parámetro "A", que generalmente es considerado como un reflejo de la distribución de tamaños de las partículas así como la sobresaturación de la matriz. La mayoría de los fabricantes de elementos combustibles y proveedores de Zircaloy están desarrollando relaciones entre la distribución de tamaños mencionada, el parámetro A, y los datos sobre la resistencia a la corrosión en autoclave y en el reactor.

Con la excepción del estaño, los *elementos aleantes* tienen baja solubilidad en el α - Zr y forman partículas de segunda fase cuando se enfría lentamente desde fase β o cuando se enfría rápidamente y se recuece en fase α . La cantidad y el tamaño de las partículas de segunda fase, determinan la resistencia a la corrosión uniforme y localizada (corrosión nodular).

El efecto de los tratamientos térmicos y la distribución de tamaños de las partículas de segunda fase fue descrito en forma rigurosa por Gros y Wadier¹¹. Los autores propusieron ecuaciones para describir su cinética de crecimiento y aplicaron su modelo al caso de los precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ del Zry-4. El desarrollo de estos modelos, combinados con una precisa caracterización de los efectos de recocido y distribución de tamaños de las partículas sobre la

resistencia a la corrosión, son los factores que conducirán a la especificación de la aleación.

El desarrollo de técnicas modernas de caracterización permitió un estudio más detallado de la composición de la aleación, particularmente de los *precipitados de segunda fase*: estructura cristalina¹², distribución de tamaños, amorfización inducida por radiación, disolución y reprecipitación. La caracterización más detallada comenzó con los trabajos de microsonda de campo iónico de Wadman y Andren¹³, cuyo nivel de detección alcanza el 0.1% atómico. Estos autores analizaron la composición de la matriz de Zry-2 y Zry- 4. Encontraron que solamente un 10% de los aleantes Fe, Cr y Ni permanecían en solución sólida en la matriz. No encontraron diferencias apreciables en las concentraciones de Fe y Cr en el Zry- 4 con diferentes tratamientos térmicos o diferente resistencia a la corrosión. La misma técnica fue empleada para estudiar la interfase metal - óxido de capas de óxidos formado al aire y en agua sobre muestras de Zry- 4 en forma de aguja. Según las determinaciones de microsonda atómica, las capas delgadas de óxido tenían un contenido de oxígeno muy bajo, menor al 50% at.

Otros autores centraron su atención en el comportamiento de las partículas de segunda fase durante el proceso de irradiación. Yang¹⁴, y también Griffiths¹⁵ presentaron evidencias de que algunas partículas de segunda fase podían amorfizarse y hasta disolverse durante la irradiación. En general, estos autores encontraron que a bajas temperaturas (< 77°C) prevalecía la amorfización, y a altas temperaturas (337 a 437 °C) la disolución de las partículas $Zr_2(Fe,Ni)$ y $Zr(Cr\ Fe)_2$. Los dos autores encontraron que a temperaturas intermedias los precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ transforman a un estado amorfo, y los de $Zr_2(Fe,Ni)$ permanecen inalterados. De acuerdo con numerosas teorías existentes, una consecuencia de este último hecho podría ser un cambio de la resistencia a la corrosión producido por la irradiación, al cambiar la distribución de tamaños y la conductividad de las partículas de segunda fase y la concentración de elementos

1. Introducción

aleantes en la matriz metálica. Yang¹⁶ también informó en su trabajo sobre la existencia de placas delgadas de $Zr_4(Fe,Cr)$ en el Zry-4 templado desde β o $\alpha + \beta$ que se disolvían durante la irradiación. Chung¹⁷ encontró luego una amorfización parcial de los precipitados $Zr_2(Fe,Ni)$ y $Zr(Cr,Fe)_2$ después de una dosis de $3.3 \cdot 10^{21}$ n/cm². Encontró también que la amorfización progresaba desde la periferia de los precipitados. Este resultado no está de acuerdo con las observaciones ya mencionadas de que los precipitados de $Zr_2(Fe,Ni)$ permanecían inalterados a las temperaturas del reactor (temperaturas intermedias)¹⁸.

Posteriormente, Lefebvre y Lemaignan¹⁹ estudiaron las modificaciones de los precipitados de $Zr(Fe,Cr)_2$ en el Zry-4 irradiado con a) iones Ar^+ , b) neutrones y c) 1 MeV electrones en el TEM. Encontraron que la disolución de Fe y Cr disminuía con la disminución de la temperatura y del tiempo de irradiación, aún cuando se observaba amorfización. Aparentemente la amorfización se producía cuando la energía de distorsión en el precipitado alcanzaba el valor correspondiente a la estructura amorfa $Zr(Fe,Cr)_x$.

De la información existente, se puede ver que la tarea de caracterización de los *precipitados dentro del óxido*, ha sido una de las más difíciles. Hasta 1990 se destacan los trabajos de Bradley y Perkins²⁰ y Perkins y col.²¹. Estos autores examinaron óxidos crecidos sobre Zry- 4 y Zry- 2 en autoclave a 415°C y 500°C. Observaron que las partículas de $Zr(Fe,Cr)_2$ se oxidaban más lentamente que la matriz. Este era un hecho previsible, pues el Fe y el Cr son más nobles que el Zr, y por lo tanto son reducidos por los átomos de Zr de sus alrededores. También observaron una mayor proporción de óxido tetragonal en las proximidades de la interfase metal-óxido en el material después de un templado desde fase β que en un material recocido. Perkins et al. también estudiaron la cinética de oxidación de los precipitados. Después de un tratamiento de 24 h en vapor de agua a 500°C observaron una capa muy delgada de óxido ($<0.2\mu m$) en el $Zr_2(Fe,Ni)$ y una capa completamente oxidada en el sistema $Zr(Fe,Cr)_2$.

Posteriormente, Pêcheur y col.²². y Iltis y col.²³ estudiaron el proceso de oxidación de los precipitados en forma sistemática utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión. Encontraron que los precipitados son incorporados a la capa de óxido en estado metálico y que su proceso de oxidación comienza cuando están completamente rodeados de óxido. Este proceso trae aparejado un cambio en la microestructura de los precipitados y un cambio en la composición química de los mismos: se produce una reyección de hierro hacia la interfase óxido - precipitado oxidado. Los autores describen este proceso con detalle, pero no proponen un único modelo para explicarlo.

Recientemente, Hatano y Sugisaki²⁴, utilizando técnicas de microanálisis Auger, determinaron que los precipitados se acomodan en la capa de óxido en estado metálico y que luego el Zr del precipitado es gradualmente oxidado hasta terminar en ZrO₂ monoclinico o tetragonal. Sin embargo el proceso de oxidación de hierro y del cromo no está totalmente clarificado dado que las relaciones de fase entre los óxidos de estos metales y el óxido de Zr es dependiente del potencial de oxígeno presente dentro de la capa de óxido.

Teniendo en cuenta la falta de información aún existente en muchos puntos, se plantea entonces la necesidad de un estudio sistemático del proceso de oxidación de la segunda fase precipitada y del proceso de oxidación de la llamada fase de Laves Zr(Cr,Fe)₂, que es la aleación correspondiente al precipitado presente en el Zry- 4. Por lo tanto, se señalan como objetivos de este trabajo:

- Estudiar la oxidación del Zry- 4 en horno abierto (al aire). Obtener la cinética a una temperatura intermedia (650°C).
- Caracterizar los precipitados presentes en el Zry- 4 luego del proceso de oxidación: su incorporación a la capa de óxido y los cambios de su composición.

1. Introducción

- Estudiar la oxidación de la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$ en horno abierto, el proceso de incorporación de oxígeno y los cambios en su composición.
- Proponer un modelo de oxidación para la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$.

Referencias

- ¹ S.Kass, "The Development of the Zircalloys", Proceedings of a Symposium on Corrosion of Zirconium Alloys, ASTM STP 368, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1964, p.1-27.
- ² P.Billot, P.Beslu, A.Giordano and J.Thomazet, in Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth International Symposium, San Diego, USA, June 19-23, 1988, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C.M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, p.165.
- ³ S.L.Wadekar, V.V.Raman, S.Banerjee and M.F.Asundi, "Structure-Property Correlation of Zr-Base Alloys", J.Nucl. Mater. 151(1988)162.
- ⁴ R.Holzer and H.Knaab, "Recent Fuel Performance Experience and Implementation of Improved Products", in Proceedings of the ANS Topical Meeting on LWR Fuel Performance", 1988, p.69-80.
- ⁵ B.Cox, J.Nucl.Mater. 29(1969)50.
- ⁶ F.Garzarolli, H.Seidel, R.Tricot y J.P.Gros, "Oxide Growth Mechanism on Zirconium Alloys", in Zirconium in the Nuclear Industry, Ninth International Symposium, Kobe, Japan, November 5-8, 1990, ASTM STP 1132, C.M.Eucken and A.M.Garde, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1991, p.395.
- ⁷ J.Godlewski, J.P.Gros, M.Lambertin, J.F.Wadier and Weidinger, "Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal-to-Monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O^{18} ", in Zirconium in the Nuclear Industry, Ninth International Symposium, Kobe, Japan, November 5-8, 1990, ASTM STP 1132, C.M.Eucken and A.M.Garde, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1990, p.416-436.
- ⁷ M.Suzuki and S.Kawasaki, J.Nucl.Mater. 140(1986)32.
- ⁹ G.R.Kilp, D.R.Thornburg y R.J.Comstock, "Improvements in Zirconium Alloy Corrosion Resistance", in Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, 1990, IWGFPT/34, ISSN 1011-2766, Paper 13.
- ¹⁰ M.Armand, H.Demars, J.P.Givard and G.Trollet, "Influence of the Structure and Interstitial Impurities on the Corrosion of Zircaloy-2 by Water and Steam", Electrochemical Technology, Vol.4, No.34, 1966, p.104-108.

- ¹¹ J.P.Gros and J.F.Wadier, J.Nucl.Mater. 172(1990)85.
- ¹² R.A.Versaci and M.Ipohorski, J.Nucl. Mater. 80(1979)180.
- ¹³ B.Wadman and H.O.Andrén, "Direct Measurement of Matrix Composition in Zircaloy-4 by Atom Probe Microanalysis", in Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth International Symposium, San Diego, USA, June 19-23, 1988, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C.M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, p.423-434.
- ¹⁴ W.J.S.Yang, R.P.Tucker, B.Cheng and R.B.Adamson, J.Nucl.Mater. 138(1986)185.
- ¹⁵ M.Griffiths, R.W.Gilbert and G.J.C.Carpenter, J.Nucl.Mater. 170(1987)53.
- ¹⁶ W.J.S.Yang, R.P.Tucker, B.Cheng and R.B.Adamson, J.Nucl.Mater.138(1986)185.
- ¹⁷ H.M.Chung, "Correlation of Waterside and Cladding Microstructure in High-Burnup Fuel and Gadolinia Rods" in Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, 1990, IWGFPT/34, ISSN 1011-2766, Paper 19.
- ¹⁸ H.M.Chung, "Correlation of waterside and cladding microstructure in high- burnup fuel and gadolinia rods", in Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, 1990, IWGFPT/34, ISSN 1011-2766, Paper 19.
- ¹⁹ F.Lefebvre and C.Lemaignan, J.Nucl.Mater.171(1990)223.
- ²⁰ E.R.Bradley and R.A.Perkins, "Characterization of Zircaloy Corrosion Films by Analytical Transmission Electron Microscopy", in Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, 1990, IWGFPT/34, ISSN 1011-2766, Paper 9.
- ²¹ R.A.Perkins, R.A.Busch and E.R.Bradley, "Effects of Oxide Structure on Nodular Corrosion Susceptibility", in Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, 1990, IWGFPT/34, ISSN 1011-2766, Paper 11.
- ²² D.Pêcheur, F.Lefebvre, A.T.Motta y J.F.Wadier, J.Nucl.Mater. 189(1992)318.
- ²³ X.Iltis, F.Lefebvre, C.Lemagnian, J.Nucl.Mater. 224(1995)121.
- ²⁴ Y.Hatano y M.Sugisaki, J.Nucl.Sci.Technol. 34(1997)264.

2. Fundamentos

Se describirán brevemente los fundamentos teóricos utilizados en el presente trabajo de tesis en lo referente al material así como los principios en los que se basan las técnicas experimentales mayormente utilizadas: microscopía electrónica de transmisión, microanálisis dispersivo en Rayos- x y microanálisis dispersivo en longitud de onda.

2.1. Transformaciones de Fase

2.1.1. Soluciones sólidas

Se obtiene una solución sólida cuando átomos de diferentes elementos son capaces de distribuirse en diferentes sitios de una red cristalina en proporciones variables. Para que esto ocurra es necesario que los componentes sean químicamente similares. En caso contrario se produce separación o formación de fases intermedias.

En la actualidad se acepta que todos los metales y compuestos presentan algún grado de solubilidad, que puede variar entre valores muy pequeños hasta la solubilidad sólida completa. Esta última, así como la solubilidad sólida parcial extendida (de varios cientos de átomos), se encuentra en pocos casos.

2. Fundamentos

En principio cualquier número de componentes pueden alearse para formar una serie de soluciones sólidas. Si átomos de un elemento entran en la red de otro elemento puro reemplazándolo, se forma una solución sólida sustitucional. En el caso en que la solubilidad sólida está limitada a concentraciones cercanas a los elementos puros, se las conoce como soluciones sólidas terminales o primarias y tienen la misma estructura cristalina que el elemento puro del que provienen.

Si la diferencia de tamaños atómicos de los componentes de la solución sólida es lo suficientemente grande, puede ocurrir que los átomos más pequeños se ubiquen en los intersticios que dejan los átomos grandes ubicados en los sitios de la red cristalina. A este tipo de solución sólida, mucho menos frecuente que la sustitucional, se la denomina solución sólida intersticial.

En ambos tipos de soluciones sólidas, los átomos pueden estar distribuidos al azar (distribución estadística) u ordenados parcial o totalmente. La solución sólida totalmente ordenada recibe el nombre de super red. Átomos iguales pueden tender a asociarse, formando aglomerados (clusters) dentro de la solución sólida.

Las soluciones sólidas no han sido descritas por una teoría completa. Tradicionalmente se enfocó el problema considerando distintos factores que tienen influencia relevante en la formación de las mismas.

La entropía de formación es uno de los factores estabilizantes de las soluciones sólidas sustitucionales. Por otro lado, hay varias contribuciones importantes a la entalpía de formación de las fases que provienen de diferentes propiedades intrínsecas que caracterizan la similitud química entre componentes: tamaño atómico, electronegatividad que está relacionada con la transferencia de carga electrónica desde los átomos menos electronegativos hacia los más electronegativos hasta igualar la capacidad de atracción electrónica, concentración electrónica, considerada como la relación de todos los electrones de valencia sobre el número de átomos) y valencia generalizada, que indica no

solo el número sino también el tipo de electrones s, p, d, etc., involucrados en las ligaduras de los componentes¹.

Considerando estos factores individualmente o combinándolos se desarrollaron diferentes teorías semiempíricas, como las reglas de Hume - Rothery, los modelos de Darken y Gurry, de Miedema o de Chelikowsky, que fueron aplicados a un gran número de sistemas con diferentes grados de éxito.

2.1.2. Compuestos intermetálicos

Se define de esta forma a toda otra fase que no sea una solución sólida fase intermedia. Su rango de composición es generalmente pequeño y cristaliza con estructura diferente a las de cada elemento componente. Las soluciones sólidas y las fases intermetálicas son competitivas entre sí.

La estructura de un compuesto intermetálico está definida por los siguientes parámetros: composición química, sistema cristalino y parámetros de red, número de átomos por celda unitaria y grupo espacial. Los factores que gobiernan la estructura de las fases intermetálicas, entre otros son: *geométricos*; que tienen en cuenta el llenado del espacio, la *simetría* y la tendencia a formar conecciones multidireccionales; de *valencia*; que tiene en cuenta el tipo de uniones entre los electrones de valencia para completar el octeto; *electrones por átomo*; o sea la concentración de electrones de valencia y el factor de *tamaño* que tiene en cuenta la relación de los radios atómicos de los componentes. En base a estos factores se pueden encontrar en la literatura diferentes modelos de predicción de compuestos intermetálicos².

De los tres factores principales que controlan la formación y la estructura de las fases intermedias (tamaño, valencia relativa y electronegatividad relativa de los átomos), el factor tamaño es el que aparece como más relevante en la discusión de fases intermedias compactas. Este factor se toma generalmente como la relación de los radios atómicos y se encuentran que se forman familias enteras

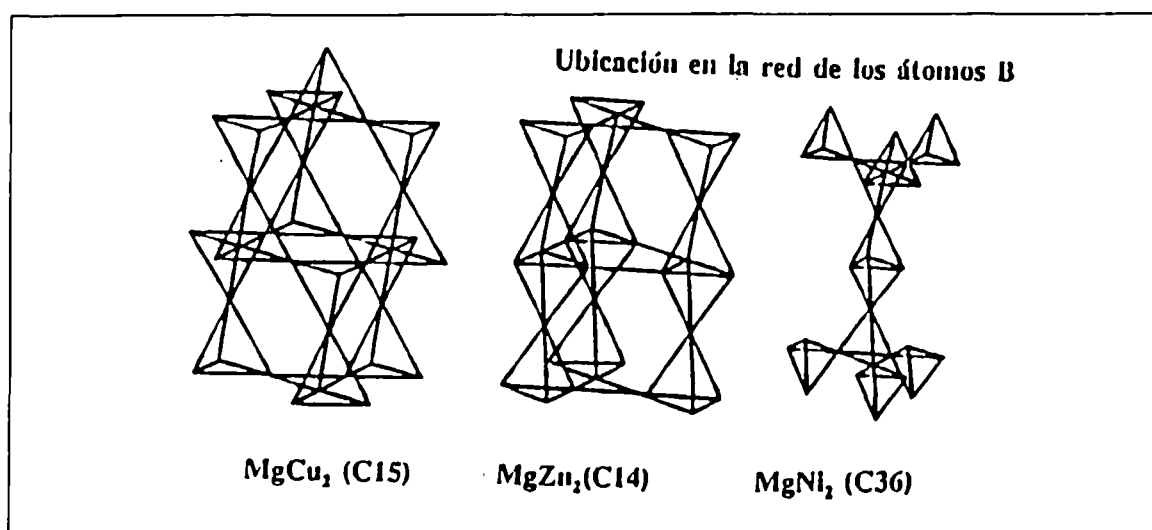
2. Fundamentos

de fases intermedias, ya que para una relación de radios dada se puede llenar el espacio fácilmente. Una de estas familias son las fases de Laves.

2.1.3. Fases de Laves

Las aleaciones formadas por metales de transición presentan dos grandes tipos de estructura cristalográfica: las más comunes, *geométricamente compactas* (GC), hexagonal compacta (hc) y cúbica centrada en las caras (cc) y la relacionada con ellas, cúbica centrada en el cuerpo (ccc); y las *topológicamente compactas* (TC), donde átomos particulares están rodeados por poliedros de coordinación de 12- 13- 14- 15 ó 16 caras. Estos últimos sistemas presentan empaquetamientos muy compactos de átomos. Por carecer de sistemas de deslizamientos y de apilamiento de planos compactos, estas fases resultan muy frágiles.

Las fases de Laves son una familia de fases TC que involucra un gran número de intermetálicos, en sistemas binarios o pseudobinarios del tipo AB_2 , donde los átomos A son de mayor tamaño y los B más pequeños. Presentan una de las tres siguientes estructuras: *cúbica del tipo $MgCu_2$ (C15)* o *hexagonales del tipo $MgZn_2$ (C14) ó $MgNi_2$ (C36)*.



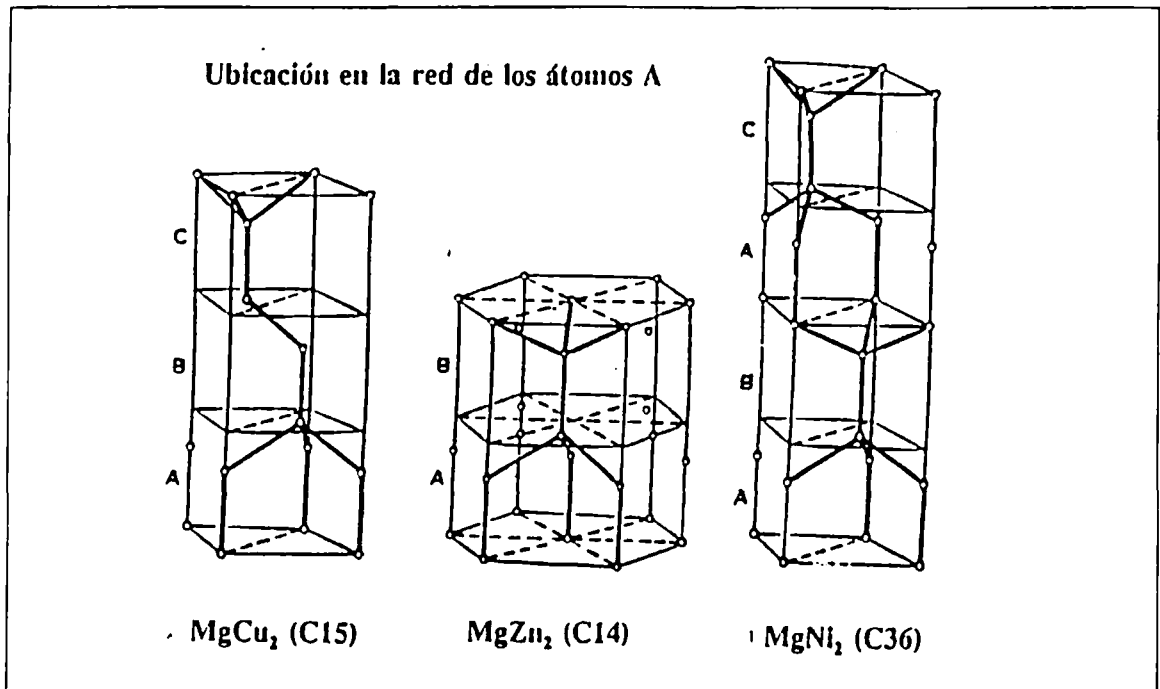


Figura 2-1: Esquema de las estructuras de Laves. Ubicación de los átomos A (mayor tamaño) y B (menor tamaño) en las estructuras.

En las bases del modelo de esferas rígidas, los átomos A tocan a los átomos A y los átomos B tocan a los átomos B, la relación ideal de los radios atómicos r_A / r_B es 1.225. En la práctica la relación radios de los elementos puros r_A / r_B , para las fases de Laves conocidas, varía entre 1.05 y 1.68. Para la formación de estas fases, además de que los átomos A sean más grandes que los átomos B es necesaria la posibilidad de su contracción o expansión para lograr la relación de radios atómicos ideal (1.225). Sin embargo, la condición de tamaño solamente no es siempre suficiente y por lo tanto se deben tener en cuenta otros factores. El rol del factor electrónico en la formación y estabilidad de las fases de Laves es de suma importancia: en algunos sistemas pseudobinarios (MgCu_2 y MgZn_2 con Al, Ag y Si) la concentración de electrones determinará cual de las tres estructuras de Laves se formará.

2.1.4. Zry- 4 y sus precipitados

El Zry- 4 presenta las mismas fases que el circonio (Zr): α de estructura hexagonal compacta y β de estructura cúbica centrada en el cuerpo y un campo bifásico $\alpha + \beta$. Sus temperaturas de transformación, que fueron medidas por diferentes técnicas, se pueden resumir según Arias³ de la siguiente forma:

Transformación	Temperatura (°C)
$\alpha \rightarrow \alpha + \beta$	810 - 815
$\alpha + \beta \rightarrow \alpha$	780
$\alpha + \beta \rightarrow \beta$	980 - 1000
$\beta \rightarrow \beta + \alpha$	980 - 1000* 880**

* velocidad de enfriamiento 1 °C/ min.

** velocidad de enfriamiento 4.8x104 °C/ min.

Las variaciones en los valores de las temperaturas de transformación se pueden atribuir a las diferencias en la composición de las aleaciones o a inhomogeneidades en la distribución de los aleantes.

Durante los tratamientos térmicos a los que se somete el material durante el proceso de fabricación de vainas o durante la operación del reactor, precipitan

diferentes compuestos de Zr y sus aleantes. Granovsky⁴ recopiló lo reportado por diferentes autores:

Tipo de precipitado	Composición	Temperatura de formación (°C)
ZrCr ₂ (hexag.)	Zr, Cr, Fe	740 - 790
ZrCr ₂	Zr ₃₃ (Cr + Fe) ₆₆	835
ZrCr ₂	Zr(Cr, Fe) ₂	845
Zr ₃ Fe	Zr ₇₅ Fe ₂₅	
ZrCr ₂ (hexag.)	Zr(Cr, Fe) ₂	
ZrCr ₂ (cúbica)	Zr ₇₅ Fe ₂₅	845
Zr ₃ Fe		

2.1.5. Sistema ZrCrFe

El sistema ZrCrFe fue estudiado por Malakhova y col.⁵, quienes propusieron cortes del diagrama ternario Zr_x(Cr,Fe)_{1-x} con x = 5, 10 y 33% at. a 700, 800 y 850 °C y extrapolaron como fase estable, la hexagonal de Laves C14 en un rango de composición Zr_{33.3} Cr_{12.4} Fe_{54.2} - Zr_{3.3} Cr_{47.4} Fe_{19.2}. (Figura 2- 2).

Svechnikov y col.⁶ estudiaron la eleación ternaria Zr(Cr,Fe)₂. Realizaron tratamientos térmicos a 1450, 1200 y 900 °C y propusieron un diagrama pseudobinario. Para temperaturas mayores que 1600°C el material se encuentra en estado líquido y para temperaturas menores encontraron fases sólidas en tres campos monofásicos y dos campos bifásicos. La zona central en composición corresponde a una fase de Laves hexagonal C14 y las otras dos, cercanas a las composiciones binarias ZrFe₂ y ZrCr₂ corresponden a fases de Laves cúbicas C15. Las dos regiones bifásicas están formadas por las estructuras C14 + C15.

2. Fundamentos

Posteriormente, Granovsky⁴ introdujo modificaciones al diagrama pseudobinario presentado por Svechnikov y col.⁶. Los bordes del campo bifásico C15/ C15 + C14 y C15 + C14/ C14 deberían ser corridos, aproximadamente, 1% atómico hacia mayores composiciones de Fe. El borde C14 + C15/ C15 debería, también ser corrido 2% atómico hacia mayores contenidos de Fe. (Figura 2- 3).

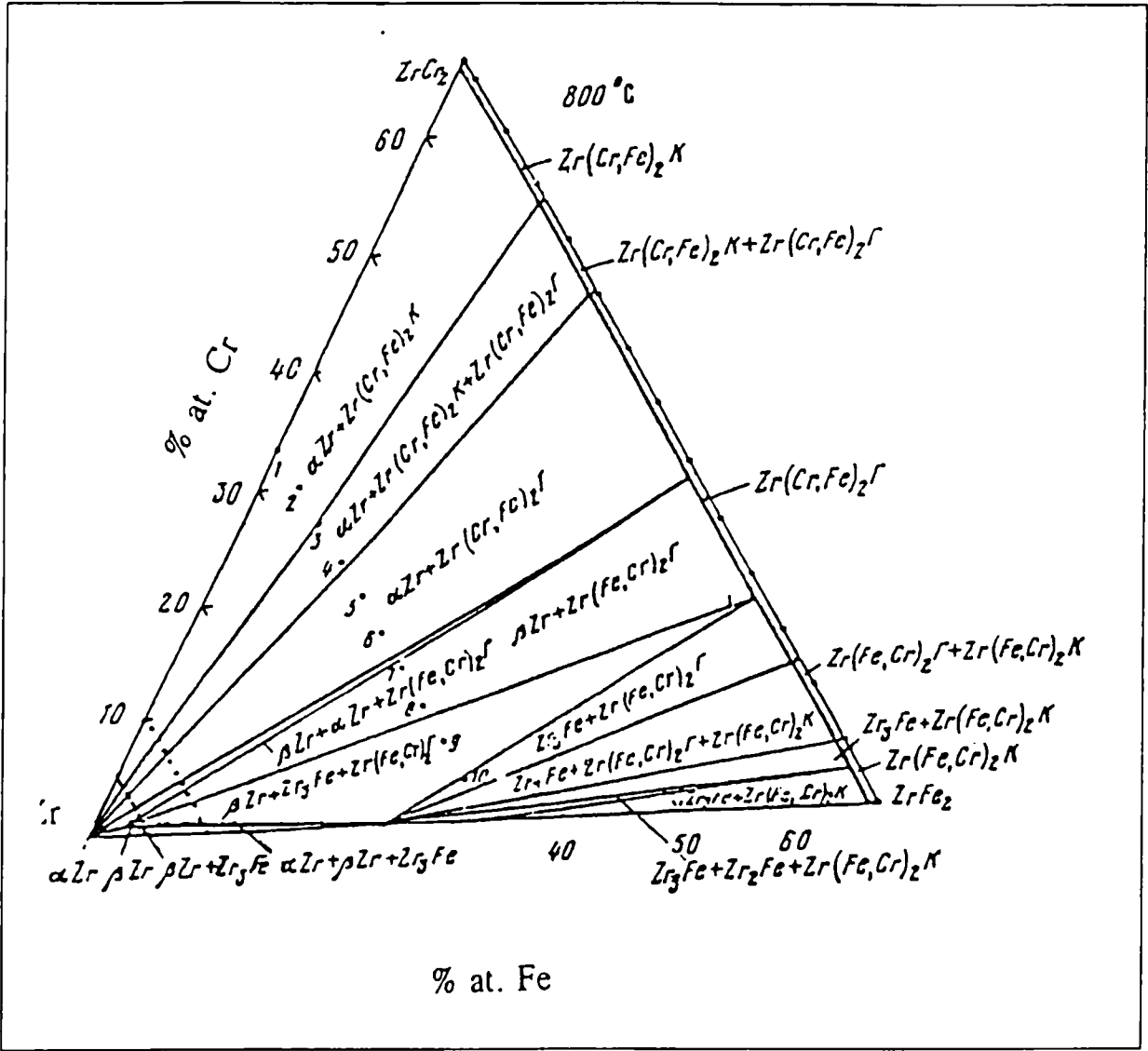


Figura 2-2: Sistema ZrCrFe estudiado por Malakhova y col.⁷. Propusieron cortes del diagrama ternario $Zr_x (CrFe)$ con $x = 5, 10$ y 33% at. a $700, 800$ y $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

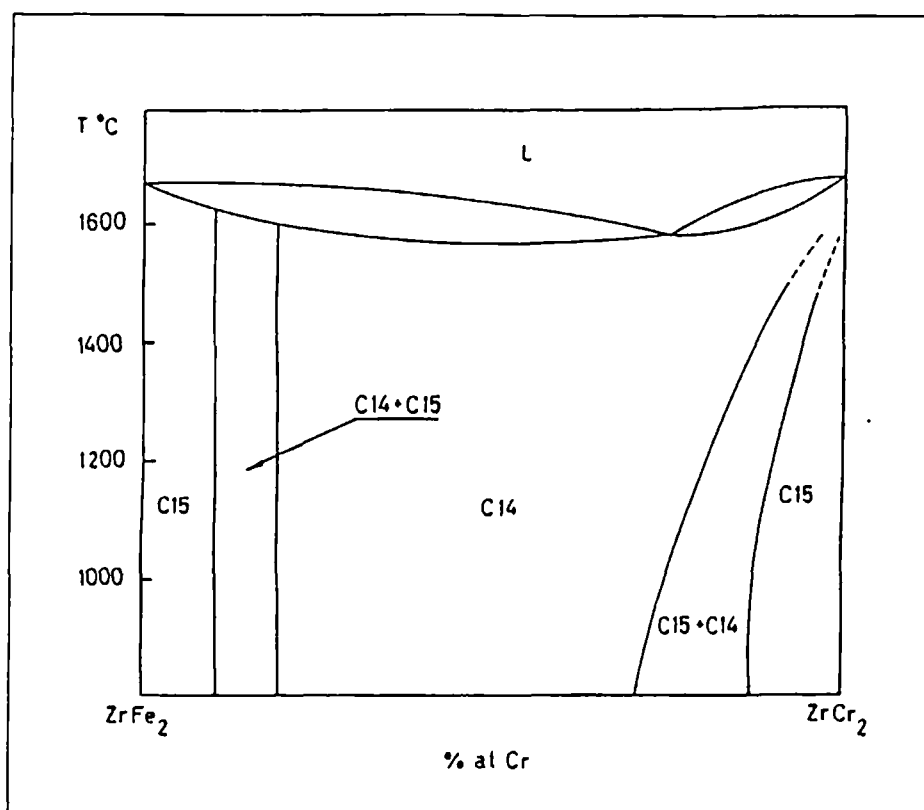


Figura 2-3: Diagrama pseudobinario ZrFe_2 - ZrCr_2 propuesto por Granovsky⁴.

2.2. Microscopía electrónica de transmisión. Imágenes de una partícula de segunda fase

En esta sección se describen los fundamentos de la formación de imágenes en un Microscopio Electrónico de Transmisión y en particular los fenómenos físicos involucrados en la formación de imágenes de partículas de segunda fase.

Un precipitado de una segunda fase dentro de una matriz cristalina se hace visible en una micrografía electrónica debido a dos fenómenos:

- Alteración de la amplitud y fase de las ondas que atraviesan las columnas cercanas a la partícula, donde existe una gran deformación de la red cristalina de la matriz.
- Alteración de la amplitud y fase de las ondas en las columnas que contienen a la partícula.

Al primer mecanismo se lo denomina *contraste de matriz*, pues se origina en la deformación elástica de la red y al segundo, más complejo que el primero, *contraste de precipitado*. En los párrafos siguientes se tratará cada uno de estos efectos.

2.2.1. Contraste de matriz

El efecto de una imperfección cristalina se puede describir por el parámetro β' , dada por⁸ :

$$\beta' = \frac{d}{dz}(\bar{g} \cdot \bar{R})$$

donde $\bar{g}$ es el vector de la red recíproca representativo de la familia de planos que está orientada cerca de la posición de Bragg y $\bar{R}$ es el desplazamiento de la

red producida por la imperfección en un celda de la columna ubicada a una profundidad z dentro de la lámina delgada⁸. Si una imperfección origina un desplazamiento $\vec{R}$ tal que $\vec{g} \cdot \vec{R} = 0$ entonces, no existe contraste. Este fenómeno se observa en el caso de partículas con campos de desplazamiento radiales, puesto que para todo $\vec{g}$, existe siempre una zona en la cual es $\vec{g} \cdot \vec{R} = 0$ dentro de la matriz.

Ashby y Brown⁹ estudiaron sistemáticamente la apariencia de las imágenes de precipitados con campos de deformaciones de simetría esférica. Sus cálculos de contraste mostraron que el ancho de las imágenes no depende de la desviación de la posición de Bragg y que su forma depende fuertemente de la profundidad de la partícula dentro de la lámina delgada. La imagen de campo claro es simétrica solamente cuando la partícula se encuentra en el centro de la lámina. Las imágenes de campo claro y campo oscuro son iguales solamente para precipitados cercanos a la superficie superior de la lámina delgada. Cerca de la superficie inferior, las imágenes son complementarias. Este efecto permite discriminar entre ambas posiciones. Si la partícula está ubicada dentro de la lámina, alejada de cualquiera de las dos superficies, la imagen es asimétrica. En campo claro la simetría depende de la profundidad, pero en campo oscuro depende solamente del signo de $\vec{g}$.

En el caso de precipitados en forma de disco los desplazamientos originados en la matriz son máximos en la dirección perpendicular al plano del disco. Por ello, la imagen electrónica es similar a la de un anillo prismático de dislocaciones de vector de Burger fraccionario

$$b_p = \varepsilon \cdot \Delta t$$

donde Δt es el espesor del precipitado y ε la compresión de la red. Como el radio del disco es mucho mayor que el espesor, resulta:

$$\varepsilon \approx \delta \qquad b_p = \delta \cdot \Delta t$$

2. Fundamentos

donde δ es el desajuste real. Para precipitados coherentes muy delgados, las imágenes son difíciles de distinguir frente al contraste que presentan anillos cerrados de dislocaciones. Para poder discriminar entre ambas posibilidades es necesario disponer de una buena platina goniométrica y observar cuidadosamente el precipitado cuando la matriz está difractando fuertemente. En el caso en que el contraste provenga de anillos de dislocaciones, conviene realizar tratamientos térmicos convenientes y observar la evolución de las imágenes.

2.2.2. Contraste de Precipitado

El contraste producido por un precipitado se debe a alguno de los siguientes efectos:

- * Diferencias entre el factor de estructura del precipitado y el de la matriz.
- * Orientación favorable de alguna familia de planos cristalinos del precipitado, y por lo tanto fuerte efecto de difracción de la partícula observada.
- * Cambios de fase originados en desplazamientos de la matriz debidos al precipitado dando lugar a efectos de interferencia y franjas oscuras y brillantes.
- * Interferencia de haces difractados por la matriz con haces difractados por el precipitado, dando lugar a la formación de franjas de Moirè.
- * Contraste debido a la geometría particular de la interfase.

Contraste debido al factor de estructura: Este tipo de contraste electrónico aparece cuando el factor de estructura de un precipitado coherente es diferente

al de la matriz. Este es el caso de las imágenes que presentan los pequeños dominios ordenados en una solución sólida.

En general, una partícula de espesor Δt incrementa el espesor efectivo de una columna de la lámina delgada en una cantidad

$$\Delta t = \left(\frac{1}{\xi_g^p} - \frac{1}{\xi_g} \right)$$

donde ξ_g es la distancia de extinción de la matriz y ξ_g^p es la distancia de extinción del precipitado.

Se puede demostrar⁸ que el máximo contraste de los precipitados corresponde a espesores t de la lámina delgada dados por

$$\frac{t}{\xi_g} = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \dots$$

resultando brillante para $\frac{t}{\xi_g} = \frac{1}{4}, \frac{5}{4}, \dots$

y oscuro para $\frac{t}{\xi_g} = \frac{3}{4}, \frac{7}{4}, \dots$

Este tipo de contraste es claramente visible en las zonas más delgadas de la lámina, donde los efectos de absorción anómala no son apreciables.

Contraste de orientación: Este contraste aparece cuando la orientación de la lámina delgada es tal que un cierto conjunto de planos de la red del precipitado difracta fuertemente y a la vez la matriz no difracta apreciablemente, o viceversa. Por lo tanto, existe contraste electrónico solo cuando existe una apreciable desorientación entre la estructura de la matriz y del precipitado. Este tipo de imágenes se observa frecuentemente en grandes precipitados incoherentes, o parcialmente coherentes.

2. Fundamentos

Una imagen de campo oscuro obtenida con una reflexión del precipitado muestra imágenes brillantes sobre un fondo oscuro. Es necesario aclarar que el contraste observado no siempre corresponde a la estructura interna del precipitado, ya que la amplitud y la fase de onda incidente puede estar determinada por la estructura o imperfecciones de la matriz. Sin embargo, estas técnicas de campo oscuro permiten obtener rápidamente imágenes claras de los precipitados presentes, así como determinar a partir de ellas la distribución de tamaños o la densidad. En una micrografía de campo oscuro obtenida con un haz doblemente difractado se observa una imagen brillante del precipitado, siempre que éste se encuentre totalmente dentro de la lámina delgada.

Los efectos de absorción también pueden originar franjas en los bordes de los precipitados, similares a las que aparecen en los bordes de grano cuando solo un grano difracta fuertemente. Cada franja corresponde a un contorno de espesor constante y el conjunto de franjas es paralelo a la línea de intersección de la partícula con la superficie de la lámina.

Contraste de desplazamiento: Este tipo de contraste se observa cuando se produce un cambio abrupto en las fases de las ondas incidentes y difractadas, debido a un precipitado laminar que ha desplazado los planos de la matriz en direcciones opuestas a cada lado del precipitado.

El desplazamiento R_n producido por un precipitado parcialmente coherente es normal al plano de la placa, y está dado por:

$$R_n = \delta \cdot \Delta t = nb_n$$

donde

Δt : espesor del precipitado.

δ : factor de desajuste.

n : número de dislocaciones estructurales en la interfase.

b_n : componente normal al precipitado del vector de Burger.

Sustituyendo en las ecuaciones de la teoría dinámica, se obtiene el valor de la intensidad transmitida

$$I = \cos^2\left(\frac{1}{2}\alpha\right) - \cos^2\left(\frac{nt}{\xi_g}\right) + \sin^2\left(\frac{1}{2}\alpha\right) \cos^2\left(\frac{2nz}{\xi_g}\right)$$

donde

z : profundidad del precipitado dentro de la lámina.

$\alpha = 2n\bar{g} \cdot \bar{R}_n$: cambio de fase originado por el desplazamiento.

La periodicidad es independiente del valor de R_n . Está dada por ξ_g / z para pequeños valores de z y por el valor de α para las oscilaciones profundas. En el caso de un precipitado delgado inclinado un cierto ángulo respecto de la superficie de la lámina las oscilaciones de intensidad son similares a las producidas por la fallas de apilamiento. Las franjas de desplazamiento corresponden a regiones de espesor constante en la lámina delgada, y por lo tanto son paralelas a las líneas de intersección del precipitado con la superficie de la lámina. Si el precipitado no es plano las franjas no son rectas y pequeñas irregularidades sobre la superficie pueden alterar la regularidad de las mismas. Normalmente, las franjas se observan cuando la matriz está orientada cerca de la posición de Bragg y el precipitado no difracta.

Formación de franjas de Moirè: Las franjas de Moirè se originan por la superposición de dos redes de espaciado diferente o de distinta orientación⁸. La expresión general Moirè está dada por

$$D = \frac{d_1 \cdot d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \phi}}$$

donde d_1, d_2 : espaciados de las dos redes y ϕ : ángulo entre planos.

2. Fundamentos

En el caso de franjas de Moirè paralelas ($\phi=0$) resulta

$$D = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 - d_2}$$

y en el caso de las franjas llamadas de rotación ($d_1 = d_2$) se obtiene

$$D = \frac{d}{\phi}$$

En zonas donde la lámina delgada está doblada o cambia de espesor pueden producirse variaciones localizadas en el espaciado de las franjas, y éstas pueden curvarse.

En el caso de partículas coherentes las franjas son de tipo paralelo. El criterio más simple sobre coherencia fue dado por Brooks quién sugirió que una interfase de longitud Δt pasa a ser incoherente cuando el desplazamiento total es igual al vector de Burgers de una dislocación de la interfase. Es decir, si $\delta \Delta t < b$ la partícula permanece coherente.

El desajuste δ entre las dos redes está dado por

$$\delta = \frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2} \approx \frac{d_1 - d_2}{d_1} \quad \text{si} \quad d_1 \approx d_2$$

El caso de un precipitado parcialmente coherente (o no coherente) es análogo al de dos redes superpuestas, puesto que el desajuste en la interfase es similar al desajuste de las dislocaciones estructurales. En el caso de franjas paralelas, el espaciado Moirè está dado por

$$D_n = \frac{d}{\delta}$$

El espaciado entre las dislocaciones estructurales es

$$D_d = \frac{|\bar{b}|}{\delta}$$

donde $\vec{b}$ es el vector de Burger de las dislocaciones. Los espaciados Moirè y los de mallas de dislocaciones son idénticos si $|\vec{b}| = d$.

Las dislocaciones de la interfase son fácilmente observables en el caso de precipitados con desajuste muy pequeño respecto de la matriz. Para grandes desajustes las dislocaciones se encuentran muy próximas y son más difíciles de resolver. En un caso intermedio, espaciados comprendidos entre 20 y 200 Å, la visibilidad de dislocaciones interfaciales depende de condiciones más rigurosas.

En resumen, se observan franjas de Moirè cuando existe una fuerte reflexión de la matriz y del precipitado. El contraste de franjas de desplazamiento aparece cuando hay una fuerte reflexión de matriz. Las franjas de espesor son visibles cuando hay una fuerte reflexión de la matriz o del precipitado.

2.3. Diagramas de difracción de electrones. Efectos de una segunda fase

En la observación de láminas delgadas por microscopía electrónica, es necesario relacionar el contraste que presentan las distintas fases o defectos cristalinos con la orientación de la muestra. El diagrama de difracción correspondiente, correctamente identificado, es el que provee esta información, así como los parámetros que caracterizan las condiciones de difracción.

Las condiciones de difracción son fuertemente selectivas pues un pequeño apartamiento de la orientación exacta de Bragg, coloca a la esfera de Edwald fuera del pequeño dominio que rodea a al nodo de la red recíproca. En algunos casos estos dominios pueden extenderse apreciablemente.

La presencia de una segunda fase influye sobre el diagrama de difracción de una lámina delgada. Es inmediato que además del diagrama propio de la matriz, aparecen las reflexiones correspondientes a los precipitados o fases presentes. El diagrama resultante consta, en primera aproximación, de la superposición de ambos diagramas. Sin embargo una observación más detallada muestra variaciones de la geometría de los diagramas debidas a los siguientes efectos:

- Ensanchamientos de los nodos por las dimensiones de los precipitados.
- Doble difracción.

2.3.1. Efectos de la estructura de los precipitados.

Ensanchamiento de los nodos en el espacio recíproco

Cada nodo de la red recíproca de un cristal es en realidad un pequeño dominio cuyas dimensiones según los tres ejes recíprocos $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$, $\vec{a}_3^*$, están dados por

$$\frac{1}{L_1}, \frac{1}{L_2}, \frac{1}{L_3}$$

donde L_1, L_2, L_3 son las dimensiones reales del cristal en las direcciones $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ respectivamente. Entonces, para un cristal de dimensiones apreciables, las condiciones de difracción son sumamente selectivas frente a un apartamiento de la orientación exacta de Bragg. En efecto, una pequeña relación lleva a la esfera de Edwald fuera del pequeño dominio que rodea a todo nodo de la red recíproca. En algunos casos, estos dominios pueden extenderse apreciablemente. Por ejemplo, para un precipitado delgado de espesor t normal al haz incidente, cada nodo $(h \ k \ l)$ se extiende una longitud recíproca igual a $\frac{1}{t}$ en la dirección del haz incidente. En consecuencia, existe un rango de orientaciones $\Delta\phi$ alrededor de la posición de Bragg:

$$\Delta\phi \approx \frac{d_{hkl}}{t}$$

donde d_{hkl} es el espaciado de los planos cristalinos correspondientes al nodo recíproco $(h \ k \ l)$. Para un precipitado de espesor igual a 300 Å, resulta $\Delta\phi$ del orden de los ángulos de Bragg. Por lo tanto se sigue observando el mismo diagrama de difracción aunque se rote el cristal en un ángulo $\Delta\phi$.

En general, para una orientación intermedia de un precipitado plano dentro de la lámina delgada, las manchas de difracción se desplazan frente a la rotación de la muestra y este efecto debe tenerse en cuenta al medir espaciados cristalinos a partir del diagrama de difracción.

2.3.2. Doble difracción

En el caso de una lámina delgada compuesta por dos fases, un haz difractado originalmente por la matriz puede incidir sobre un precipitado de segunda fase y

2. Fundamentos

dar origen a su vez a varios haces. Otro tanto puede suceder con cada uno de los haces difractados originalmente por la matriz. Entonces, el diagrama de difracción del precipitado se repite alrededor de cada una de las reflexiones de la matriz. Estos efectos de desdoblamiento múltiples de los diagramas de difracción también se observan en láminas delgadas metálicas recubiertas por algún óxido o después de la evaporación de otro metal sobre la superficie.

El efecto de doble difracción también puede ocurrir en el caso de dos precipitados idénticos, superpuestos y rotados en un pequeño ángulo. Un haz difractado por el precipitado superior puede volver a ser difractado por el inferior. Como esta posibilidad se presenta para todos los haces difractados por el cristal superior, se observan finalmente diagramas con desdoblamiento múltiples, como en el caso de dos fases distintas.

2.3.3. Efectos provenientes de la estructura de los precipitados

Los efectos de difracción de una segunda fase dependen fuertemente de la relación que pueda tener con la matriz. Entonces, el diagrama de difracción se ve afectado de manera distinta según que los precipitados sean coherentes, semicoherentes o incoherentes.

Un *precipitado es coherente* con la matriz que lo contiene cuando ambos tienen la misma estructura cristalográfica, aunque los espaciados atómicos puedan ser ligeramente distintos. En este último caso, la continuidad de los planos se ajusta por medio de dislocaciones en la interfase. Un caso de interfases totalmente coherentes es el de las fallas de apilamiento en estructuras compactas, por ejemplo, las interfases que permitan pasar de un plano $\{1\ 1\ 1\}$ de una estructura cúbica de caras centradas a un plano $\{0\ 0\ 0\ 1\}$ de una estructura hexagonal

compacta sin ninguna dislocación de ajuste. Un primer efecto sobre el diagrama de difracción proviene de la forma geométrica del precipitado coherente. Por ejemplo, precipitados laminares o en forma de disco, originan una deformación de cada nodo de difracción en la dirección recíproca perpendicular al plano del precipitado. En ciertas orientaciones, los nodos aparecen extendidos, o incluso pueden aparecer otras reflexiones. En otros casos pueden observarse desplazamientos de las manchas de difracción de la matriz en direcciones paralelas a la deformación. Otro efecto fácilmente apreciable son las reflexiones de super red originadas por algún grado de orden dentro de las partículas.

Una partícula *semi-coherente* presenta una estructura que está ligada de alguna manera a la matriz, con alguna relación de orientación bien determinada. Tal es el caso de un precipitado hcp en una matriz fcc donde los planos compactos de ambas estructuras son paralelos. Un precipitado semi-coherente no produce distorsiones en las reflexiones de la matriz, sino que difracta de acuerdo a su estructura y orientación frente al haz electrónico. El efecto es más apreciable cuanto mayor es la fracción en volumen del precipitado dentro de la matriz. Puede ocurrir también que para este tipo de partículas las manchas de difracción del precipitado están asociadas a las de la matriz y aparecen como satélites de éstas.

Las partículas que poseen estructura cristalina diferente a la matriz y no guardan relación de orientación definida reciben el nombre de precipitados incoherentes. El diagrama de difracción corresponde entonces a una sección plana de dos redes recíprocas orientadas al azar. Es muy frecuente que al observar el diagrama de difracción de una lámina delgada no existan reflexiones de la presencia de una segunda fase, llegando a la errónea conclusión de que los precipitados son amorfos. En este caso es necesario observar la imagen que presentan los precipitados mientras se rota la lámina. Si en alguna orientación

2. Fundamentos

una partícula aparece más oscura, entonces el diagrama de difracción muestra las reflexiones correspondientes al precipitado.

Finalmente, conviene tener en cuenta que a partir de las posiciones angulares de las manchas de difracción, es posible identificar las estructuras de los precipitados presentes en un lámina delgada. Para ello, es necesario conocer la longitud de cámara y entonces se pueden calcular los espaciados cristalinos d_{hkl} .

2.4. Microanálisis dispersivo en energías (EDS) y longitud de onda (WDS)

El análisis de los Rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de alta energía de un microscopio electrónico de barrido (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy) o una microsonda electrónica (WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy) permite la identificación de los elementos que componen dicha muestra (análisis cualitativo). Con la medición de la intensidad de los Rayos X característicos y procesos de cálculo adecuados, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la zona analizada con una precisión del orden del 1%.

Los procedimientos de cálculo para el análisis cuantitativo están incorporados a todo instrumento moderno en forma de programas analíticos cerrados, con los cuales el investigador interactúa solamente como usuario del software que han desarrollado los programadores, sin tener acceso a la física de los procesos de interacción de los electrones del haz con la muestra. Sin embargo, para poder utilizar toda la potencialidad de los programas, el investigador debe conocer, además de la física involucrada, los alcances y las limitaciones de los algoritmos de cálculo. Es muy frecuente que los mismos programas de cálculo presenten al investigador diversas opciones para las correcciones necesarias para el cálculo cuantitativo, que ciertamente deben ser conocidas para elegir el método más adecuado para el análisis que se está efectuando. Es fundamental, además, que el investigador pueda asegurar la identificación correcta de los elementos presentes, es decir el análisis cualitativo, antes de utilizar las rutinas de cuantificación.

La principal ventaja del microanálisis cuantitativo por EDS y WDS es el pequeño volumen de material que es analizado, que normalmente es del orden del micrón

2. Fundamentos

cúbico. Dado que las propiedades macroscópicas de los materiales dependen de su microestructura en la escala del micrón, es inmediato ver la importancia de poder analizar cantidades tan pequeñas. Otra de las ventajas de los dos sistemas es que el análisis es *No Destructivo* y por lo tanto, utilizando la misma muestra, la información así obtenida puede luego ser complementada mediante otras técnicas.

2.4.1. Principios del microanálisis cuantitativo EDS Y WDS

En 1951 Castaing¹⁰ observó que las intensidades de Rayos X característicos emitidas eran aproximadamente proporcionales a la concentración del elemento en la muestra analizada, y propuso entonces la primera ley del análisis cuantitativo: el cociente de las intensidades emitidas por un elemento dado en la muestra y en el patrón es igual al cociente de las concentraciones de ese elemento en la muestra y en el patrón:

$$\frac{C_{im}}{C_{is}} = \frac{I_{im}}{I_{is}} = k$$

donde

C_{im} : concentración del elemento i en la muestra.

C_{is} : concentración del elemento i en el patrón.

I_{im} : intensidad emitida por el elemento i en la muestra.

I_{is} : intensidad emitida por el elemento i en el patrón.

El cociente de las intensidades k es el valor experimental básico sobre el cual se hacen todas las correcciones en el microanálisis cuantitativo. Sin embargo, si se efectúan medidas precisas en una muestra compuesta por varios elementos y de composición bien determinada, y se comparan con patrones de esos

elementos puros, se observan desviaciones sistemáticas entre el cociente de las intensidades y el cociente de las concentraciones.

Las intensidades medidas deben además corregirse por otros factores: diferencias en la producción de electrones retrodifundidos, densidad de la muestra, sección eficaz para la producción de Rayos X, absorción y pérdidas de energía dentro del sólido, para obtener finalmente el valor de las concentraciones C_i . Todas estas correcciones son debidas a efectos dentro de la matriz, y en algunos casos pueden ser de hasta un orden de magnitud. Como se puede ver, el problema del análisis cuantitativo es bastante complejo, y ha llevado a innumerables trabajos de investigación desde las experiencias originales de Castaing.

Muchos de los factores mencionados dependen de los elementos constitutivos de la muestra. Así, los efectos de la matriz pueden originarse en diferencias en los procesos de dispersión elástica e inelástica o en la diferente propagación de los Rayos X característicos emitidos antes de llegar al detector. Tanto por razones conceptuales como de cálculo, se separan los efectos debidos a la matriz en tres grandes grupos:

Z_i : : número atómico.

A_i : : absorción de los Rayos X característicos .

F_i : : fluorescencia.

La forma general de las ecuaciones de corrección por estos efectos es

$$\frac{C_{im}}{C_{is}} = [ZAF]_i \frac{I_{im}}{I_{is}} = [ZAF]_i k_i$$

donde

C_{im} : fracción en peso del elemento i en la muestra

C_{is} : fracción en peso del elemento i en el patrón

2. Fundamentos

I_{im} : intensidad emitida por el elemento i en la muestra

I_{is} : intensidad emitida por el elemento i en el patrón

Esta es la ecuación base de la corrección por efectos de matriz y debe aplicarse separadamente para cada uno de los elementos que componen la muestra.

En el microanálisis cuantitativo el efecto del número atómico Z_i para cada elemento i de la muestra está dado por el factor de corrección

$$Z_i = \text{Intensidad de la línea en el patrón} / \text{Intensidad de la línea en la muestra}$$

El efecto del *número atómico* Z (también llamado efecto de masa) es tratado formalmente a través de dos factores: la *retrodifusión* (*backscattering*) R , y el *poder de frenado* (*stopping power*) S , que son los que determinan la intensidad de los Rayos X generados en la muestra. Dividiendo el poder de frenado S para la muestra y el patrón, por el factor de retrodifusión R para la muestra y el patrón, se obtiene el factor de corrección Z_i para cada elemento i de la muestra.

El proceso de difusión elástica es el responsable de la *retrodifusión* de electrones. Trae como consecuencia una pérdida apreciable de los electrones del haz primario antes de que éstos puedan liberar su energía en la producción de Rayos X característicos. Este efecto es más apreciable si los elementos constitutivos de la muestra tienen números atómicos muy diferentes.

La pérdida de energía debida a la *dispersión inelástica* (frenado) de los electrones también depende fuertemente del número atómico. Para el microanálisis cuantitativo se utiliza el concepto de poder de frenado dE/ds (stopping power) dado por la formulación de Bethe, según la cual la remoción de energía en función de la distancia másica¹ en una muestra de bajo número atómico es mayor que en el caso de una muestra de alto número atómico. Este factor S es

¹ Se define profundidad másica al producto entre la densidad del material ρ y la profundidad z del volumen de generación de Rayos X.

el segundo factor en la corrección por número atómico. Se puede ver que R y S afectan de manera opuesta la corrección de la concentración por número atómico, siendo entonces menor su efecto combinado¹¹.

Para alcanzar el detector, los Rayos X deben atravesar una cierta porción de material. Algunos fotones x son removidos por efecto fotoeléctrico y por lo tanto el haz va perdiendo su intensidad, pero otros atraviesan el material siempre con la energía característica del material. Como la absorción sigue una ley exponencial, una fracción cada vez mayor de Rayos X se va perdiendo a medida que se van generando a profundidades mayores. Para calcular este efecto, llamado *efecto de absorción*, se necesita conocer la expresión que describe la generación de Rayos X en función de la profundidad z dentro de la muestra. Los cálculos de la dependencia de la producción de los Rayos X con la profundidad z se realizan considerando una función denominada *intensidad normalizada* $\Phi(\rho z)$. La cantidad $\Phi(\rho z) dz$ es directamente proporcional a la probabilidad de producción de un fotón x característico en una capa de material comprendida entre una profundidad z y $z + dz$. La variable ρz es la profundidad másica, igual al producto de la densidad ρ del material y la profundidad z , medida en g/cm^2 , y es la magnitud que permite la comparación de los procesos en distintos materiales. La función $\Phi(\rho z)$ se normaliza con la intensidad generada en una capa suficientemente delgada ($< 10 \text{ nm}$) en la cual no se produce dispersión elástica. El problema se puede reducir al caso de una dimensión sola, puesto que la trayectoria del fotón hacia el detector depende solo de la profundidad.

La intensidad I de los Rayos X que llegan al detector, que fueron generados en un cierto elemento de volumen en una profundidad z (intensidad I_0), está dada por la ecuación de absorción

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t\right]$$

2. Fundamentos

donde t es la longitud de material atravesada por los fotones x antes de dejar la muestra, μ/ρ es el coeficiente de absorción másica y ρ es la densidad. Como normalmente el detector de Rayos X está ubicado a un costado de la muestra, formando un ángulo ψ con la superficie libre de la muestra, entonces es

$$t = z \operatorname{cosec} \psi$$

Cuando la corrección por absorción se aplica a cada capa $\Delta(\rho z)$ se obtiene una distribución en profundidad de los Rayos X emitidos de la superficie de la muestra.

La absorción es el factor más importante que debe considerarse en los cálculos de composición por microanálisis. Para una dada longitud t , el coeficiente de absorción másica μ/ρ para cada línea medida es el que determina la absorción. Este coeficiente varía además con cada línea y depende de los elementos que constituyen la muestra.

La absorción de electrones por un dado elemento de una muestra produce la ionización de alguna de sus capas atómicas, seguida de la emisión de radiación x característica. El *fenómeno de fluorescencia* ocurre si la muestra contiene un segundo elemento con energía de excitación E_c menor que la energía de estos Rayos X característicos. Entonces, la intensidad de los Rayos X característicos del segundo elemento incluye tanto la correspondiente a la excitación por el haz primario de electrones, como la intensidad adicional generada por el efecto de fluorescencia. Normalmente la fluorescencia es apreciable si la energía del fotón x característico supera en no más de 5 keV la energía de ionización (canto de absorción).

El cálculo cuantitativo de la magnitud del efecto de fluorescencia requiere del conocimiento de la distribución en profundidades z en las cuales se produce la absorción de los Rayos X característicos. El factor de fluorescencia Fi es

normalmente el menor de los tres factores que intervienen en la corrección ZAF , y puede calcularse con muy poco error.

2.4.2. Esquemas de la Corrección por efectos de matriz

Como ya se mencionó anteriormente, los instrumentos de cálculo para análisis cuantitativo están incorporados a todo instrumento moderno en forma de programas analíticos cerrados. Los métodos actualmente utilizados para la corrección por los tres efectos mencionados, permiten obtener resultados cuantitativos con gran exactitud, aún cuando solo se dispone de patrones de los elementos puros.

Método ZAF . Se basa principalmente en datos experimentales como los coeficientes de retrodifusión y distribuciones de energía, y en descripciones teóricas para las pérdidas de energía, para calcular el factor de corrección Z por número atómico. Los factores de absorción A y de fluorescencia F se calculan en base a un número limitado de curvas $\Phi(\rho z)$ determinadas experimentalmente.

Método $\Phi(\rho z)$. Este método utiliza una base de datos de algunos cientos de curvas $\Phi(\rho z)$ determinadas experimentalmente, para desarrollar las ecuaciones generales que puedan predecir las curvas para las diferentes energías del haz primario y las diferentes composiciones de la muestra. Dado que el área bajo la curva $\Phi(\rho z)$ es proporcional a la intensidad total de los Rayos X característicos generados en la muestra, incluyendo el efecto de retrodifusión y de frenado (stopping power), la expresión $\Phi(\rho z)$ tiene ya incorporada la corrección por número atómico Z .

2.4.3. Detectores de radiación x característica

En un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) los Rayos X característicos emitidos por una muestra son detectados por un sistema que produce pulsos cuya altura es proporcional a la energía del fotón incidente. Actualmente se utilizan los detectores de estado sólido de silicio dopado con litio (Si(Li)) pues son los que tienen mejor resolución. De todas formas, la resolución alcanzada por estos detectores es inferior a la de los sistemas dispersivos en longitud de onda (WDS) en los cuales una pequeña porción de los Rayos X emitidos por la muestra son captados por un cristal orientado de tal forma que solo un plano cristalográfico es paralelo a la superficie y por lo tanto solo aquellos que satisfacen la ley de Bragg² son difractados y colectados. Los detectores de estado sólido tienen una mejor eficiencia de colección de fotones x, y además permiten la colección simultánea de todos los elementos presentes. Un sistema de este tipo es muy fácil de adosar a un microscopio electrónico de barrido y permite identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra y realizar incluso el análisis cuantitativo si la concentración de un elemento dado es superior a 1%.

Los primeros detectores de estado sólido fueron desarrollados en base a Ge y Ge(Li), utilizados originalmente para la detección de rayos γ . El desarrollo de los detectores de Si(Li) permitió desplazar el rango de energías hacia los Rayos X emitidos por los elementos, posibilitando así el microanálisis dispersivo en energía. En el año 1970 ya se disponía de sistemas cuya resolución y sensibilidad permitía detectar las líneas K de los elementos de número atómico $Z = 11$ (Na). Este rango fue extendido luego hasta llegar al Be ($Z = 4$) mediante el desarrollo de las ventanas ultra delgadas (Ultra Thin Window).

² Ley de Bragg $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ donde λ es la longitud de onda de los Rayos X d_{hkl} es la distancia entre planos del cristal de índices de Miller (h k l) y θ es el ángulo incidente de los Rayos X sobre el cristal.

Un detector ideal debería ser pequeño, fácil de operar, debería coleccionar la mayor cantidad posible de Rayos X emitidos por la muestra, poseer una resolución mayor que el ancho natural de los picos característicos (pocos eV) y ser capaz de coleccionar los espectros en forma rápida y sin perder información. Ni los detectores de Si(Li) ni los espectrómetros dispersivos en longitud de onda satisfacen individualmente todas estas características, pero si se las utiliza juntas, las técnicas se complementan.

El siguiente cuadro resume las diferencias en los resultados espectros obtenidos:

Características de operación	WDS (Difracción por cristal)	EDS (Dispersivo en energías)
Eficiencia de colección geométrica	variable, $< 0.2\%$	$< 2\%$
Eficiencia en la detección de elementos livianos	variable, $< 30\%$ detecta elementos con $Z \geq 4$	$\approx 100\%$ para 2- 16 keV detecta $Z \geq 10$ (ventana de Be) detecta $Z \geq 4$ (sin ventana o con ventana ultra fina)
Resolución	depende del cristal $\approx 5\text{eV}$	depende de la energía 140eV a 5.9 keV
Rango instantáneo de captación	depende de la resolución de espectrómetro	todo rango de energía
Máximo número de cuentas	50.000 cps en una línea de Rayos X	depende de la resolución, < 2000 cps para la mejor resolución
Tamaño mínimo de probeta	$\approx 2000 \text{ \AA}$	$\approx 50 \text{ \AA}$
Tiempo típico de colección de datos	10 minutos	pocos minutos
Errores introducidos en los espectros	rara vez introduce errores	picos de escape, efectos de absorción en la ventana de Be, scattering del haz, superposición de picos.

2. Fundamentos

Hasta aquí solo se han descripto los fenómenos físicos involucrados, pero no se ha mención a los efectos no desados que se producen al trabajar con un detector real ó fuera de las condiciones ideales de medición. En la siguiente sección se describen algunos de los efectos no deseados, en particular aquellos que están ligados al tipo de muestras que se analizan en el presente trabajo de tesis.

2.4.4. Efectos no deseados en microanálisis

Cuando se realizan análisis cuantitativos en la microsonda electrónica se considera un intervalo de confianza dado lo errores del método de medida, aunque debe puntualizarse que un total del 100% no implica necesariamente una medida sin error y, por el contrario, totales pronunciadamente apartados del 100% no implican que las medidas correspondientes deban ser descartadas a priori, pero si deben evaluadas con más cuidado.

Las causas fundamentales de este apartamiento se deben a que la corrección ZAF, antes citada, es aplicable solo a probetas con condiciones geométricas ideales: superficies planas, pulidas y con espesor suficiente para contener el volumen de producción de Rayos X característicos (1 a 10 μm por debajo de la superficie). Existen importantes casos de muestras muy alejadas de las condiciones geométricas ideales, por ejemplo, capas delgadas sobre sustratos, sólidos semi- infinitos, partículas y superficies no planas o no pulidas. En estos casos, los factores geométricos como forma y tamaño influyen significativamente en la medición de la intensidad de los Rayos X característicos.

Cuando la dimensión de una partícula es aproximadamente igual al del volumen de interacción en un sólido de igual composición, los electrones del haz incidente se escapan de las partículas, perdiéndose energía que hubiese contribuido a la generación de Rayos X característicos. Por lo tanto, puede afirmarse que la

generación de Rayos X en partículas, y en consecuencia la intensidad medida, es siempre menor que la generada por una muestra sólida patrón debida a que la masa del blanco es menor. Este efecto se vuelve significativo en partículas cuyo diámetro es menor a $5\ \mu\text{m}$. Este efecto es llamado *efecto de masa*. El *efecto de absorción* ocurre al variar la topología local en el punto de impacto del haz, es decir, al cambiar el camino de absorción que recorren los Rayos X de la muestra. Dependiendo de las condiciones de posicionamiento del haz y del detector y del tamaño de los accidentes de relieve, el efecto de absorción puede conducir a aumentar o disminuir la emisión de Rayos X relativa a un patrón. Ver Figuras 2- 4 y 2- 5.

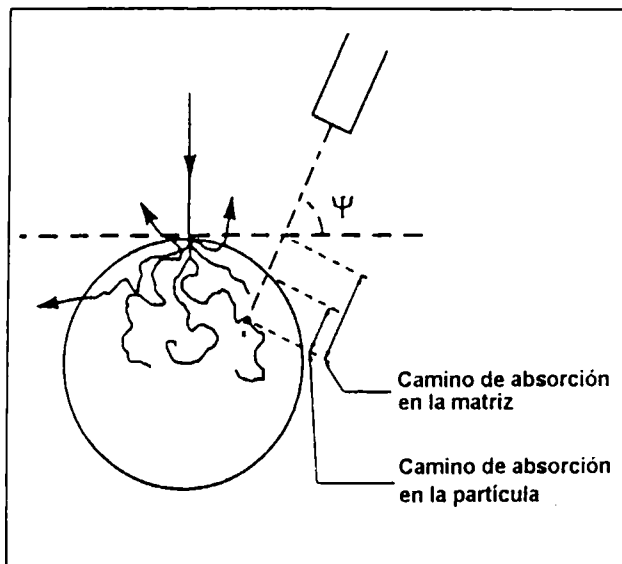


Figura 2- 4: Diagrama comparativo entre el camino de absorción en una partícula con camino equivalente en un blanco sólido.

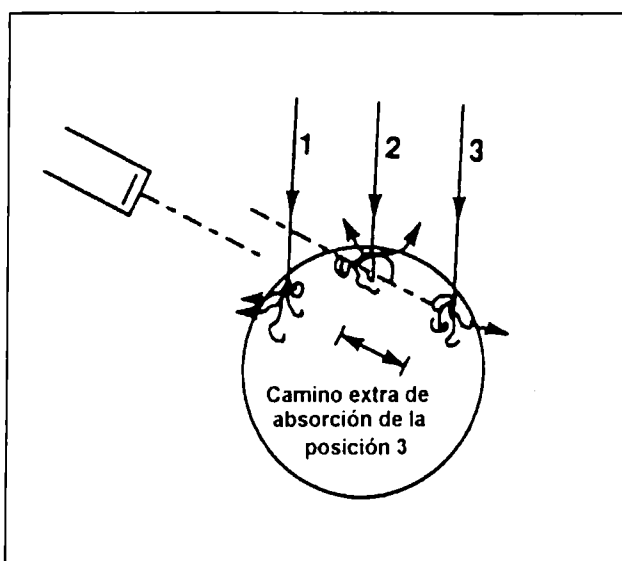


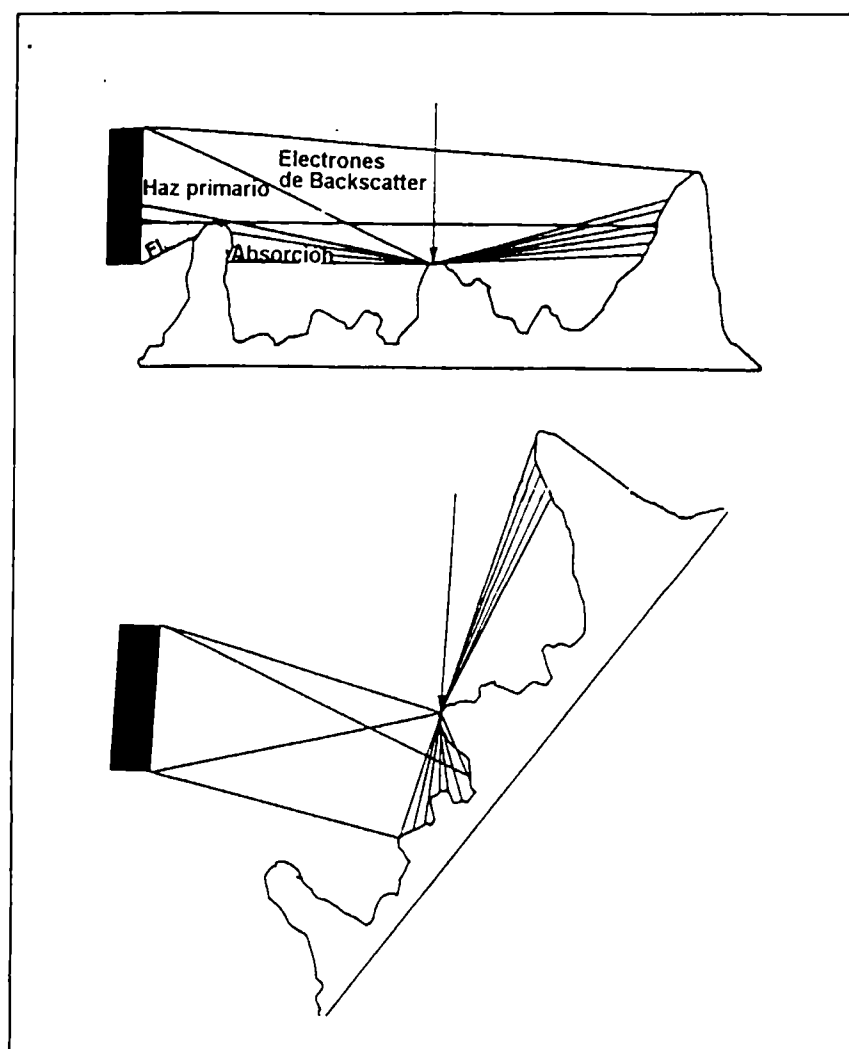
Figura 2- 5: Diagrama donde se muestran los diferentes caminos de absorción cuando el haz se localiza en diferentes zonas de una partícula.

2. Fundamentos

El *efecto de fluorescencia* tiene relevancia en el análisis cuantitativo de pequeñas partículas, porque la emisión por fluorescencia originada en la partícula es solo una pequeña parte del total con respecto a un blanco considerado en volumen. Esto conduce a la disminución de la emisión de Rayos X característicos en comparación con un blanco en volumen.

En el caso de superficies no planas, el *efecto de masa* proviene pues el volumen excitado de la muestra depende de la inclinación local de la superficie. La inclinación tiende a aumentar el número de electrones retrodifundidos, lo cual disminuye la emisión de Rayos X. Este efecto siempre tiende a disminuir la intensidad medida en una superficie con relieve con respecto a la medida en una superficie patrón.

Si la inclinación local es al azar, el camino de absorción puede variar mucho de las condiciones ideales y el efecto de absorción resulta más difícil de evaluar que en el caso de partículas. Como se ilustra en la Figura 2- 6, los electrones retrodifundidos provenientes de una zona remota de la muestra pueden contribuir al espectro total.



*Figura 2-6:
Representación
esquemática del
efecto de retrodifusión
que puede ocurrir en
muestras no planas.
FI = fluorescencia.*

Referencias

- ¹ T.B.Massalski, *Structure of solid solution*, en Physical Metallurgy, R.Chan, P.Haansen Editors, 3ra. ed. cap. IV, p. 153 (1983).
- ² K.Girgis, *Structure of solid solution*, en Physical Metallurgy, R.Chan, P.Haansen Editors, 3ra. ed. cap. V, p. 219 (1983).
- ³ D.Arias, Transformation and precipitate intermetallic phase in Zry- 2 and 4. A critical review , Interamerican workshop on alloy theory and phase equilibria, Bs. As. Argentina. 1985.
- ⁴ M.S.Granovsky, Fases precipitadas en Zry- 4. Fases de Laves. Tesis doctoral presentada en la UNLP. p.30 (1993).
- ⁵ T.O.Malakhova, Journal Splavy At. Energy. Editor Ivanov. Izd. Nauka Moscu USSR p. 123 (1979).
- ⁶ V.N.Svechnikov, V.Markiv y V.Petkov. Metallofizika 42(1972)112.
- ⁷ T.O.Malakhova, Journal Splavy At. Energy. Editor Ivanov. Izd. Nauka Moscu USSR p. 123 (1979).
- ⁸ P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley y M.J.Wheelan en Electron microscopy of thin crystals, Butterworths, London 1965.
- ⁹ M.F.Ashby y L.M.Brown, Phil.Mag. 8(1963a)1083.
- ¹⁰ R.Casting, Proc. 1st. Int. Conf. Electron Microscopy, Delft 1949, p.60.
- ¹¹ J.I.Goldstein, D.E.Newbury, P.Echlin, D.C.Joy, A.D.Roming, C.E.Lyman, C.Fiori y E.Lifshin, en *Scanning electron microscopy and x- ray microanalysis*, 2nd edition Plenum Press, New york and London.

3. Desarrollo experimental

En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales seguidos, la preparación de probetas para cada una de las diferentes etapas del trabajo y el instrumental utilizado.

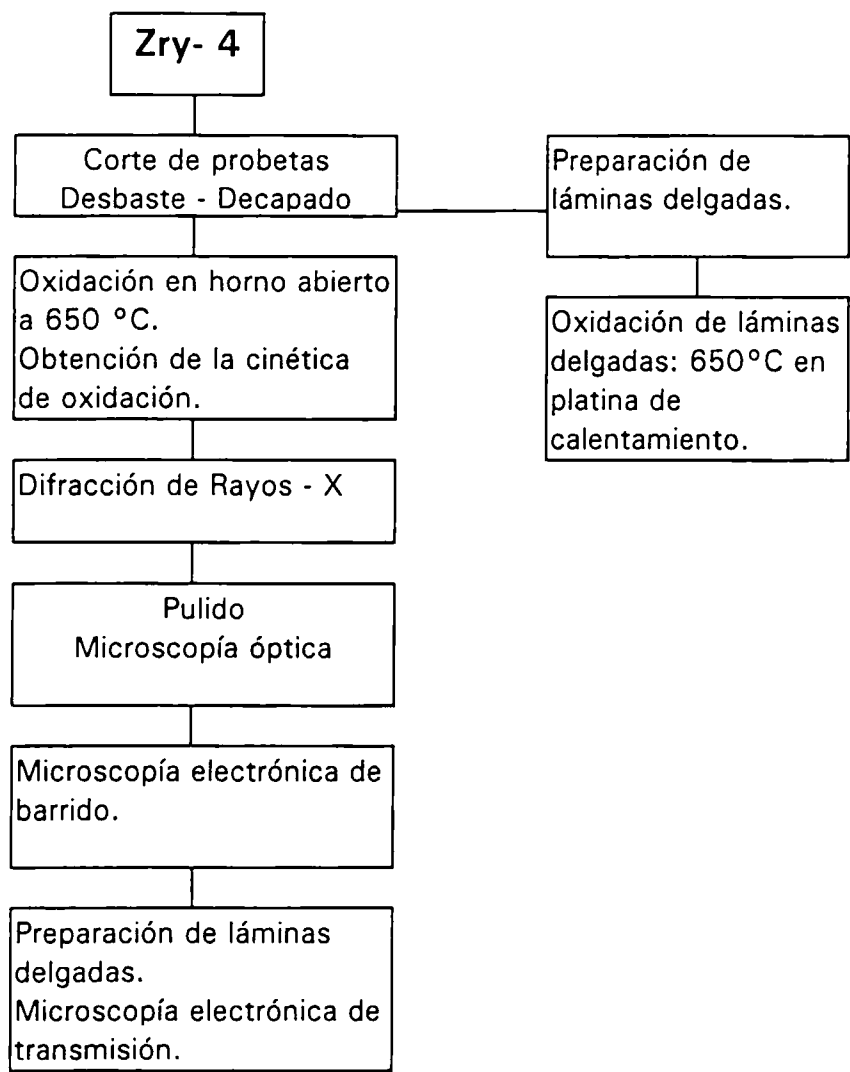
3.1. Material utilizado

Se partió de una barra de Zry- 4, de pureza comercial provista por Teledyne Wah Chang cuya composición es % at Fe 0.18-0.24, % at Cr 0.07- 0.13, O 1400 ppm, Zr para balancear). El Zr, el Cr y el Fe empleados para la preparación de la aleación $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$, también eran de pureza comercial.

3.2. Secuencia experimental e instrumental utilizado

Para una mejor descripción se dividirá el trabajo en tres etapas y se presentará un esquema de las tareas realizadas en cada una de ellas.

3.2.1. Primera etapa: Oxidación de Zry- 4 en horno abierto



Descripción de la primera etapa

1. Cortado de probetas de una barra de 2- 3 mm de espesor. Para esta tarea se utilizó una cortadora ISOMET de baja velocidad, con disco diamantado.
2. Desbaste con papeles abrasivos de carburo de silicio hasta 600 y decapado con 45%NHO₃, 5%HF y agua.

3. Oxidación en horno abierto a 650 °C. Se utilizó un horno Ternocuar con controlador de temperatura Honeywell y termocuplas de cromel- alúmel para control de temperatura. Por diferencia en el peso antes y después del proceso de oxidación se obtuvo la cantidad de oxígeno incorporado por las muestras. Estas mediciones se realizaron en una balanza Metler AE163.

4. Las probetas fueron caracterizadas por difracción de Rayos- x, utilizando un difractómetro marca Philips PW3710, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha_1$ y $\text{CuK}\alpha_2$. Se tomaron picos entre 10 y 120°(2 θ) en pasos de 0.02°. Se realizaron difractogramas de polvos obtenido por raspado de las muestras.

5. Se cortaron probetas en forma transversal para distinguir las tres zonas presentes: óxido, interfase metal- óxido y metal. Primeramente, las probetas fueron desbastadas con papeles abrasivos de carburo de silicio hasta 600 y luego pulidas con pasta de diamante de hasta 1 μm . Para la observación de cada una de las zonas mencionadas se utilizó un banco metalográfico Reichert- MEF, con fuente de mercurio y facilidad para tomar fotografías.

6. El procedimiento anteriormente descrito para la preparación de muestras no agrega información cuando las probetas eran observadas en el microscopio electrónico de barrido Philips PSEM 500 disponible en el laboratorio, por lo cual se implementó otro procedimiento: cuando las probetas son cortadas en forma transversal con disco diamantado, se genera una pseudo- superficie de fractura sobre la superficie del óxido. Esto permite estudiar la morfología del óxido y observar la existencia de precipitados. Cabe señalar que hasta esta etapa del trabajo no se pudo confirmar aún la existencia de precipitados en el óxido, pues debido a su tamaño (0.2 - 0.8 μm aproximadamente) y al no quedar perfectamente revelados sobre la superficie no pudieron ser captados por el detector dispersivo en energías de Rayos- X EDAX DX4 adosado al microscopio

3. Desarrollo experimental

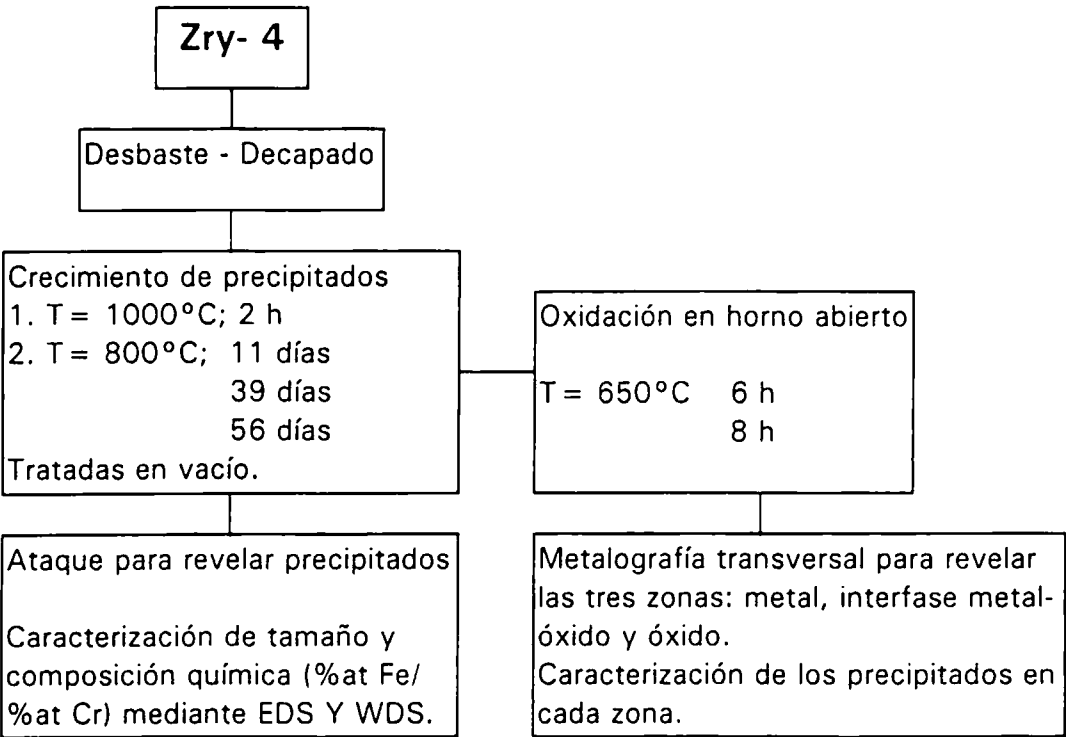
electrónico de barrido, cuyo límite de detección es, aproximadamente, 1 micrón cúbico.

7. Para la observación en el microscopio de transmisión Philips EM300 se prepararon láminas delgadas del Zry- 4 oxidado utilizando técnicas especialmente diseñadas para este fin, que serán descriptas detalladamente en la sección siguiente.

8. Otra alternativa seguida (rama derecha del diagrama) fue la de preparar láminas delgadas del Zry- 4 antes del proceso de oxidación para su observación en el microscopio de transmisión Philips EM300.

9. Finalmente, se procedió a la oxidación de las láminas delgadas de Zry- 4 dentro del microscopio de transmisión utilizando la platina de calentamiento a 650°C. Estas observaciones permitieron seguir el proceso de oxidación paso a paso.

3.2.2.Segunda etapa: Caracterización de los precipitados



Descripción de la segunda etapa

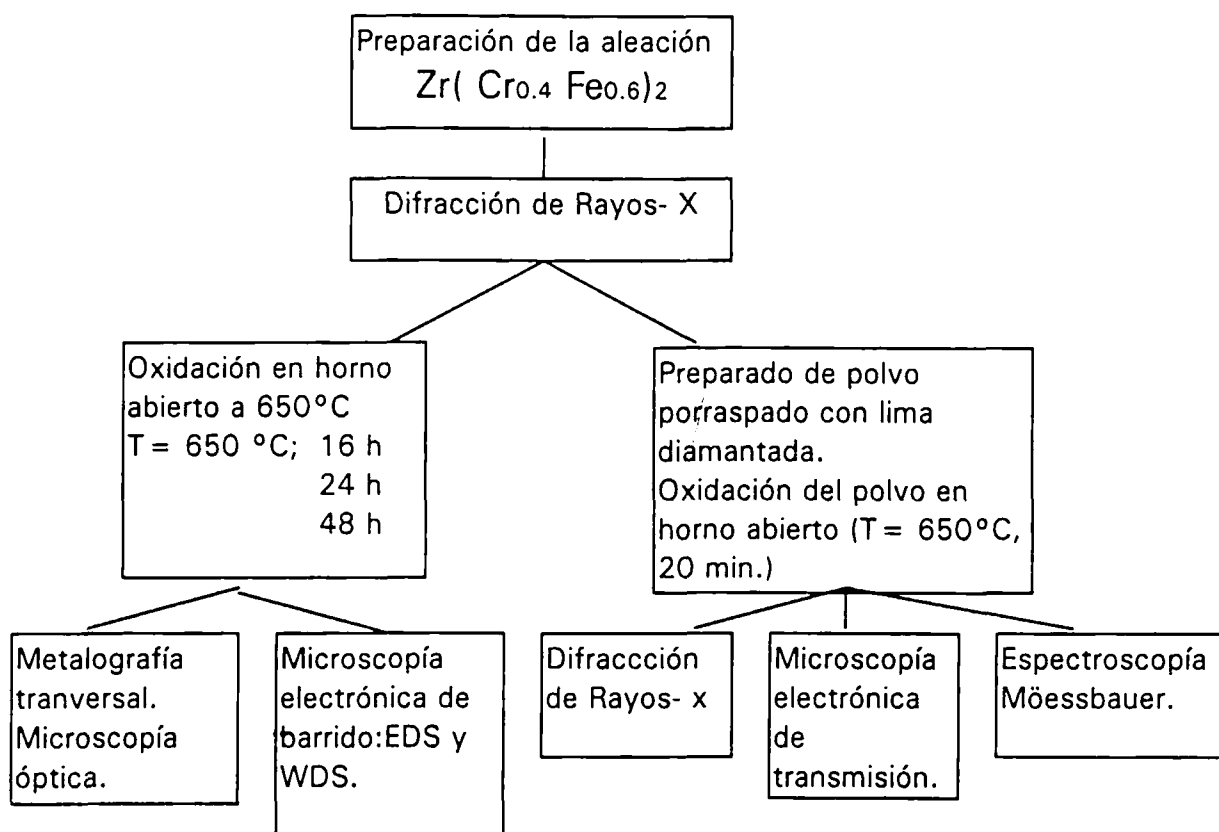
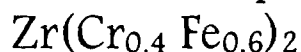
1. Como ya se mencionó en la descripción de la primera etapa, el obstáculo principal para la caracterización de los precipitados con las técnicas de microanálisis disponibles en el laboratorio, es su pequeño tamaño. Debido a ello se siguió un tratamiento térmico para crecer los precipitados. Este tratamiento, propuesto por D.Arias y col.¹ consiste en llevar a fase beta (1000 °C, 2h) y luego recocer a 800°C durante diferentes tiempos (11, 39 y 56 días en este caso). Todo el proceso se realiza en vacío, por lo cual fue necesario encapsular las probetas, envueltas en tantalio, en tubos de cuarzo sellados.

2. Una vez concluido el tratamiento térmico para su crecimiento, las probetas fueron atacadas para revelar los precipitados. Se utilizó: 5%Hf, 45% HNO_3 y H_2O para completar. Los precipitados fueron caracterizados de acuerdo a su forma, tamaño y composición química, utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis dispersivo en energías de Rayos-X (EDS) y microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS). Este último se realizó en la microsonda CAMECA SX 50 del departamento Materiales. En todos los casos se calculó la composición relativa de Cr y Fe.

3. Otra serie de probetas fueron oxidadas luego del tratamiento térmico de crecimiento (rama derecha del gráfico).

4. Finalmente, fueron cortadas en forma transversal para distinguir las tres zonas: metal, interfase metal- óxido y óxido. En cada una de ellas se caracterizaron los precipitados utilizando técnicas de SEM, EDS y WDS y se calculó la composición relativa de Cr y Fe.

3.2.3.Tercera etapa: Oxidación de la fase de Laves



Descripción de la tercera etapa

1. Con el fin de conocer las transformaciones que sufre la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$, cuya composición es la más frecuente en los precipitados del Zry-4, se preparó la aleación en un horno de arco con electrodo de tungsteno no consumible, con crisol de cobre refrigerado con agua y sobre presión de argón (1.3 atm.) de alta pureza. El hierro y el cromo empleados en la preparación de la aleación eran de pureza comercial y el circonio de pureza nuclear.

2. Una vez obtenida la aleación se la caracterizó por difracción de Rayos- X para constatar que la fase presente era la buscada. Se obtuvo el difractograma de polvos en el difractómetro marca Philips PW3710 disponible en el laboratorio,

laboratorio, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha 1$ y $\text{CuK}\alpha 2$. Se tomaron picos entre 10° y $120^\circ(2\theta)$ en pasos de 0.02° .

3. Se oxidó la aleación en horno abierto a 650°C , de la misma manera en que se había oxidado el Zry- 4 en las etapas anteriores, durante diferentes tiempos: 16, 24 y 48 horas. De esta manera se obtuvieron diferentes espesores de óxido.

4. Se realizó un corte transversal de la probeta oxidada para distinguir la zona oxidada de la que no lo fue. Primeramente, se la desbastó con papeles abrasivos de carburo de silicio (hasta 600) y luego con papeles diamantados entre 30 y 0.5 micrones.

5. Las probetas así tratadas fueron observadas en el banco metalográfico Reichert- MEF, con iluminador adecuado para trabajar con luz polarizada y en el microscopio electrónico de barrido Philips PSEM 500. Se realizaron barridos en línea para dejar en evidencia las diferentes composiciones relativas en cada zona.

6. Utilizando una lima diamantada se preparó polvo de la probeta sin oxidar que luego fue oxidado en horno abierto a 650°C , al igual que la probeta masiva, durante 20 minutos. Parte de este polvo fue caracterizado por difracción de Rayos-x utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha 1$ y $\text{CuK}\alpha 2$.

7. Las partículas de polvo oxidado pudieron ser observadas con el microscopio electrónico de transmisión Philips EM300. Se obtuvieron imágenes de campo claro, campo oscuro y diagramas de difracción de electrones de partículas oxidadas y partículas que aún no se habían oxidado.

8. Finalmente, al polvo oxidado se le efectuaron determinaciones por espectroscopía Mössbauer. Los espectros fueron obtenidos por geometría de transmisión con fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, tomados a temperatura

3. Desarrollo experimental

ambiente. Esta taréa fue realizada en el Departamento de Física, División Física del Sólido, Tandar, C.A.C.

3.3 Preparación de muestras

En la presente sección se describirán las diferentes técnicas que se utilizaron en la preparación de muestras en cada etapa del trabajo.

3.3.1 Preparación de láminas delgadas para microscopía electrónica de transmisión

La obtención de una buena muestra es el primer paso para toda observación en el microscopio electrónico de transmisión. Las muestras deben ser láminas suficientemente delgadas, de espesor comprendido entre 500 y 5000 Å, según el material que se quiera observar. En el caso particular del circonio, las láminas no pueden sobrepasar los 2000 Å. Las superficies deben estar cuidadosamente pulidas, preferentemente paralelas, o formando una cuña de bajo ángulo. Deben estar además, limpias de toda capa de material amorfo, o de restos de material pulido. En caso contrario, además de reducir la transparencia de la lámina, disminuye el contraste de la imagen electrónica por la difusión anelástica de los electrones por las sustancias amorfas presentes.

Las técnicas de pulido electrolítico permiten la obtención de buenas láminas delgadas en la mayoría de metales y aleaciones, y son las que se utilizan en el caso específico del Zr y sus aleaciones².

La obtención de láminas delgadas de óxidos y cerámicos es un proceso mucho más complejo que en el caso de los metales pues no se puede utilizar la técnica de pulido electrolítico.

Láminas delgadas de Zry- 4 metálico

estos casos es necesario obtener primero pequeños discos de 3 mm de diámetro del material a observar, de espesor comprendido entre 0.1 y 0.3 mm . Si el material es policristalino se puede partir de chapas y obtener los discos mediante un sacabocado, aunque es necesario tener en cuenta que esta operación puede introducir cierta deformación plástica. Esta deformación puede minimizarse si se utiliza el maquinado por electroerosión.

En este método, dos chorros de reactivo son dirigidos hacia las caras planas de los discos. En la Figura 3-1: Esquema de un dispositivo de pulido rápido con doble flujo de electrolito (doble jet).se esquematiza el dispositivo disponible en nuestro laboratorio: Struers, Tenupol- 2. La muestra se monta en un portamuestras adecuado que se interpone en el haz luminoso de una lámpara. De esta manera se puede determinar visualmente el instante en el cual se produce la perforación del disco en su zona central.

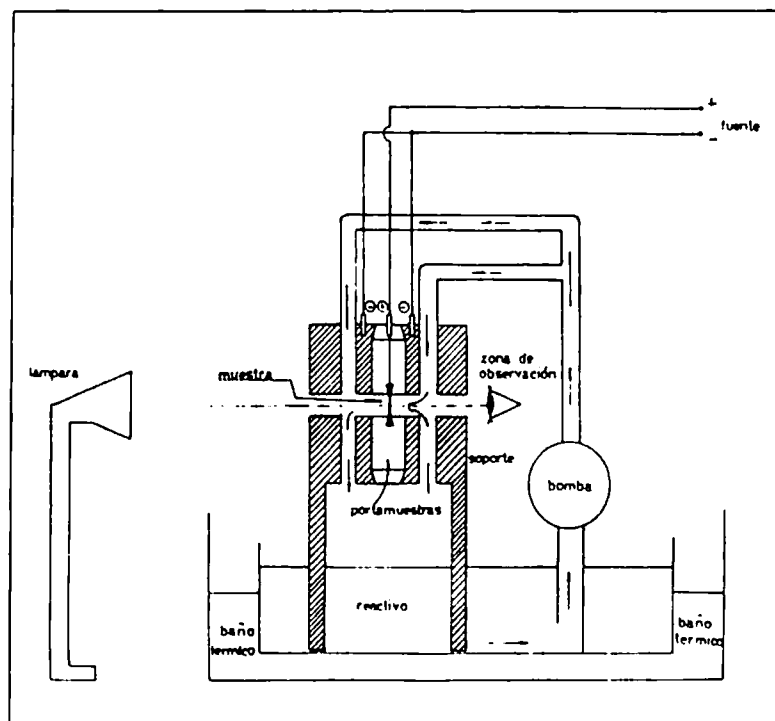


Figura 3-1: Esquema de un dispositivo de pulido rápido con doble flujo de electrolito (doble jet).

3. Desarrollo experimental

Si inmediatamente después de detectarse la perforación se interrumpe el voltaje aplicado y la circulación del electrolito, la zona anular que rodea el orificio es generalmente una buena lámina delgada. Su espesor es variable, creciente a partir del borde y su extensión útil depende del espesor original del disco y de la geometría del dispositivo, en particular de las características del flujo electrolítico sobre las caras de la muestra. El reactivo utilizado en el presente trabajo fue:

10% de ácido perclórico

35% de butanol

55% de metanol

a -15 °C (reactivo enfriado con nitrógeno líquido) y 200- 400 mA de corriente.

Láminas delgadas de Zry-4 oxidado

Como ya se dijo en la sección anterior, la preparación de láminas delgadas del material oxidado es un proceso más complejo que el de preparación de láminas delgadas de materiales metálicos e insume varias horas para su preparación.

El primer paso es el corte de placas de aproximadamente 1 cm de lado y 0.1mm de espesor, de tal forma que solo una cara está oxidado. De estas placas se cortaron discos de 3 mm de diámetro utilizando una cortadora ultrasónica Gatan modelo 601 V2.0. Un esquema de ella puede verse en la Figura 3-2.

Luego, los discos se pegan sobre grillas de cobre y ambos, grilla y muestra, se montan en el portamuestras redondo del Tripode South Bay Technology, modelo 590 para ser adelgazados. La Figura 3-3 muestra un esquema del mismo. De acuerdo a lo informado por el fabricante, el pulido con paños diamantados entre 30 μm y 0.5 μm reduce el espesor de la muestra a solo 3 μm . La cera empleada

para el montaje, provista por mismo fabricante, es una cera espacial (ftalato de glicol) que posee bajo punto de fusión y es soluble en acetona.

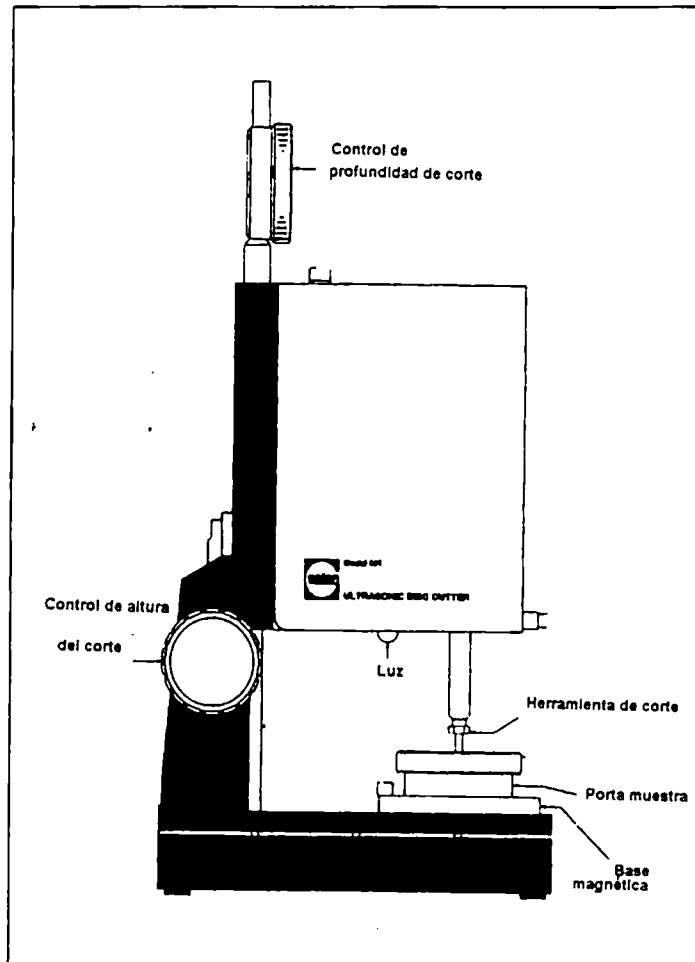


Figura 3-2: Esquema de la cortadora ultrasónica Gatan 601.

La calidad del pulido y el espesor de la muestra es controlado utilizando un microscopio óptico. Finalizado el proceso de pulido - adelgazado, la muestra y la grilla son desmontados calentando el portamuestras redondo del trípode y sumergiéndolos en acetona. Por último ambos son lavados en alcohol etílico para remover restos de la pasta diamantada.

El último paso en la preparación de la lámina delgada es el adelgazado iónico: iones de argón de alta pureza adelgazan la muestra arrancando capas atómicas

3. Desarrollo experimental

por simple transferencia de momento. Los iones acelerados, en el adelgazador Gatan modelo 600 empleado en este caso, provienen de dos cañones con un voltaje de aceleración entre 4 y 6 Kv. El ángulo de incidencia elegido fue de 12°. Cabe señalar que todo el proceso descrito es sumamente delicado y debe tenerse especial cuidado con el manipuleo posterior de la muestra así preparada.

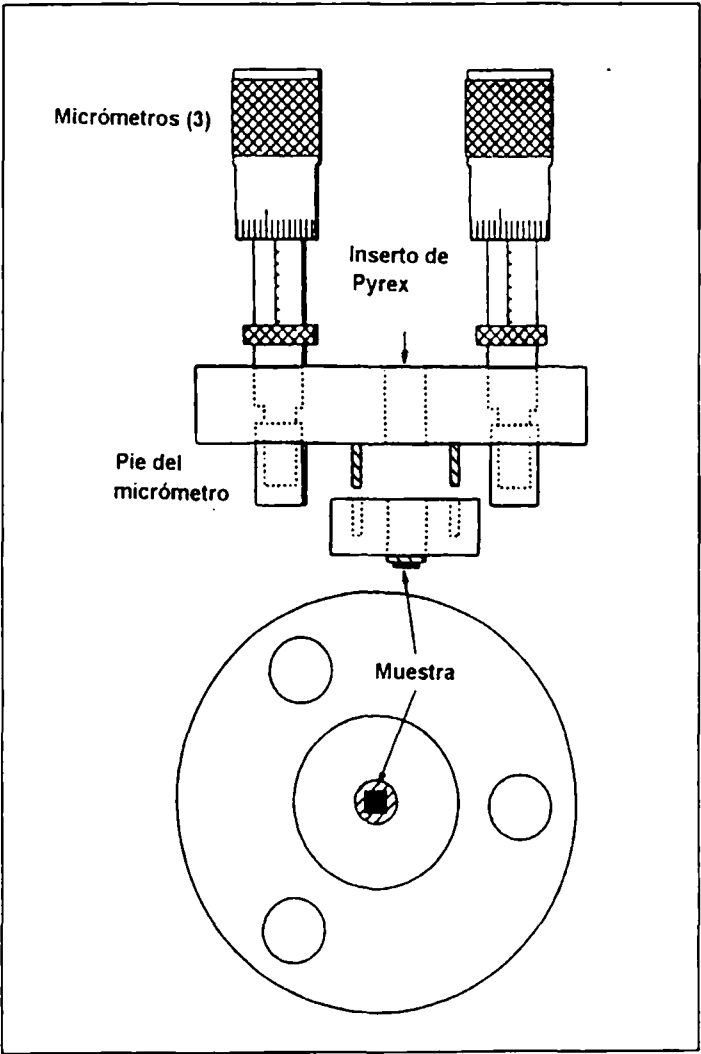


Figura 3-3: Esquema de Tripode South Bay Technology modelo 590.

3.3.2 Preparación de muestras de Zry-4 para microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

El material fue desbastado con papeles abrasivos de carburo de silicio hasta papel 600 y luego pulido químicamente con una solución de:

5% de ácido fluorhídrico

45% de ácido nítrico

50% de agua destilada

El pulido se efectúa con un algodón embebido en el reactivo. Luego se enjuaga con ácido nítrico puro y finamente con alcohol etílico.

3.3.3 Preparación de polvos para difracción de Rayos- x, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Mössbauer

De la probeta de $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.4})_2$ sin ningún tratamiento térmico (as cast) se obtuvo polvo por raspado con una lima diamantada. Parte de este polvo fue analizado por técnicas de difracción de Rayos- X para constatar de que se trataba de la fase de Laves buscada. Otra parte de este polvo fue sometido a un tratamiento de oxidación en horno abierto a 650 °C durante 20 minutos.

Una vez obtenido este polvo, se lo separó en tres partes: una de ellas fue sometida a difracción de Rayos- X, para detectar las fases presentes; otra parte se la utilizó en espectroscopía Mössbauer, para caracterizar es estado químico de hierro y la tercera fue observada en el microscopio electrónico de transmisión.

Para la observación en el microscopio electrónico de transmisión, se mezcló el polvo con alcohol etílico, se lo molió utilizando un mortero de ágata para obtener partículas aún más finas y con una pipeta se lo colocó sobre grillas de cobre

3. Desarrollo experimental

previamente recubiertas con una película de grafito. Una vez evaporado el alcohol, las grillas estaban listas para la observación.

Referencias

- ¹ D.E.Arias, T.A.Palacios y C.Turrillo, J.Nucl.Mater. 148(1987)227.
- ² R.A.Versaci y M.Ipohorski, *Microscopía electrónica de aleaciones de circonio de interés nuclear*, CNEA 485, 1986.

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

Para una mejor presentación de los resultados obtenidos, se seguirá el esquema de trabajo propuesto en el capítulo anterior: se comenzará por la oxidación de Zry- 4 al aire, para continuar con la caracterización de los precipitados presentes en Zry-4 antes y después del proceso de oxidación y finalmente con la oxidación de la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$.

En la presente sección se reportan los resultados de la caracterización del óxido crecido sobre la aleación Zry- 4 a 650°C en horno abierto.

Resultados

4.1. Cinética de oxidación

Es un hecho ampliamente aceptado que la cinética de oxidación de varias aleaciones de Zr en agua, oxígeno y otras atmósferas se caracteriza por tener un período inicial aproximadamente cúbico o parabólico, seguido por una etapa donde este proceso se acelera y queda descripto por una recta. A los dos períodos se los refiere como de pre y post transición y al punto donde la cinética cambia, se lo denomina punto de transición.

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

La Figura 4-1 muestra el incremento de peso (dp) por centímetro cuadrado, expresado en mg/cm^2 , versus tiempo de reacción (t), expresado en horas. Tal como fue reportado por otros autores^{1,2}, esta curva presenta dos etapas: la primera aproximadamente cuadrática y la segunda lineal.

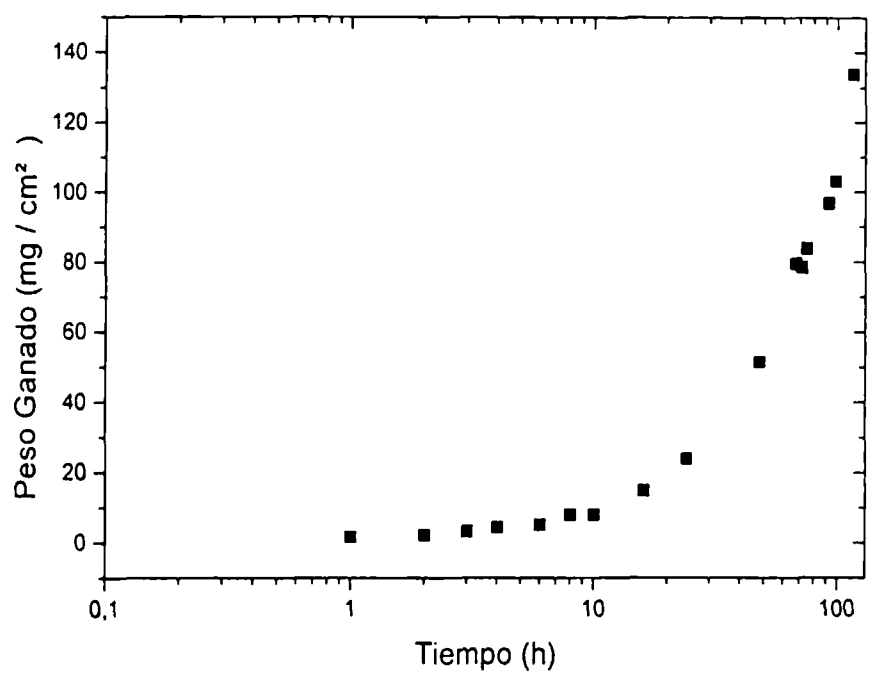


Figura 4-1: Peso ganado vs. tiempo de reacción.

De la observación del gráfico se deduce que a 650°C , en aire, la transición se produce a las 10 h de proceso de oxidación y cuando la probeta, de forma paralelepípeda de 1.0 cm^2 de arista y 0.5 cm de espesor, ha ganado 8 mg de peso, aproximadamente.

La ganancia de peso puede ser expresada en función del tiempo de la siguiente forma^{1,3}:

En la región de pre- transición

$$dp^n = C_1 t \quad (4.1)$$

y en la post- transición

$$(dp - A)^n = C_2 (t - B) \quad (4.2)$$

donde n es el orden de la reacción, C_1 y C_2 son las constantes de la reacción (mg^n / h), t el tiempo de oxidación expresado en horas (h) y A y B son las constantes determinadas por el ajuste de la ecuación (4.2) a los datos experimentales. El cálculo de estas constantes puede resultar complicado, por lo que en el presente trabajo se asumirá que A está bien representado por la ganancia de peso en el punto de transición (dp_t) y B por el tiempo en el cual se produce la transición (t_t).

Luego, la ecuación (4.2) se ve modificada de la siguiente forma:

$$(dp - dp_t)^n = C_2 (t - t_t) \quad (4.3)$$

La Tabla 4-1 resume los valores calculados de n y C a partir de las ecuaciones (4.2) y (4.3) y de una constante de reacción aproximada, que será llamada C' determinada a partir de la ecuación (4.4) asumiendo que $n = 1$

$$C' = \frac{dp_e - dp_t}{t_e - t_t} \quad (4.4)$$

donde dp_e es el peso ganado en la última medición y t_e es el tiempo de reacción donde se midió dp_e . En este caso particular se tomó como última medición al

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

tiempo a partir del cual el óxido de la probeta al ser retirado del horno se desprendía espontáneamente de la misma.

La Tabla 4-1 muestra que antes de la transición el valor de n es menor que 2 (aunque mucho mayor que 1 como para tratarse de un ajuste lineal) con lo cual no podría afirmarse de que se trata de una parábola perfecta, y después de la transición el valor de n indica que el proceso es lineal.

Tabla 4-1: Listado de constantes de reacción (C_1 , C_2 y C'), de los órdenes de reacción n y tiempos de reacción (t_i y t_e) obtenidos en la oxidación de Zry- 4 a 650°C en horno abierto.

Región de pre- transición			Transición		
Rango de tiempo (h)	n	$C_1 (mg^n/h)$	$p_t (mg/cm^2)$	$t_t (h)$	
1 a 10	1.40	1.85	8	10	
Región de post- transición			Final		
Rango de tiempo (h)	n	$C_2 (mg^n/h)$	$C'(mg/h)$	$p_e(mg/cm^2)$	$t_e (h)$
10 a 116	1.002	1.16	0.84	134	116

La Figura 4-2 muestra un gráfico de Arrhenius utilizando los valores de la constante C' obtenidos por Suzuki y Kawasaki¹ y el valor obtenido en el presente trabajo. Como puede observarse del gráfico, el valor de C' aquí obtenido permitiría extrapolar los datos de los autores antes mencionados. Finalmente, del gráfico obtenemos la expresión de C' (ecuación 4.5)

$$C' = 2.16 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-1.23 \cdot 10^5}{RT}\right) \text{ mg / h} \quad (4.5)$$

donde $R = 8.314 \text{ J/mol. K}$ y T la temperatura absoluta.

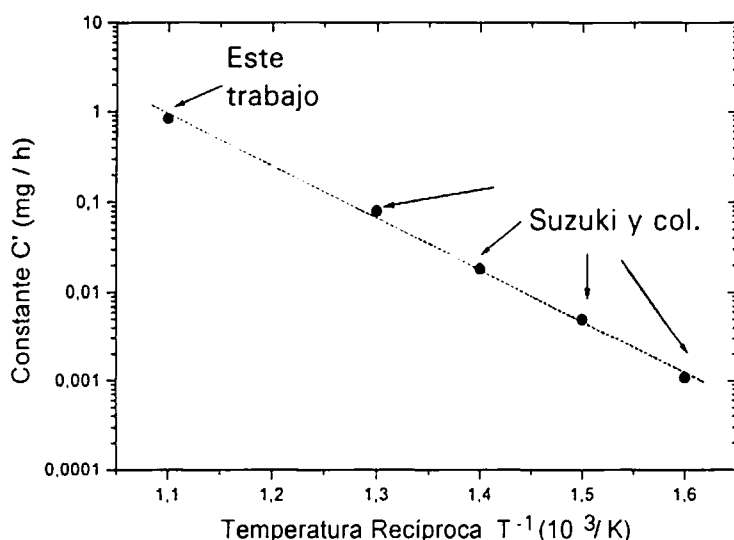


Figura 4-2: Comparación de las constantes del proceso de oxidación en la región de post- transición.

4.2. Morfología del óxido: microscopía óptica y electrónica de barrido

Luego del proceso de oxidación las probetas fueron observadas utilizando técnicas de microscopía óptica y de microscopía electrónica de barrido.

En todos los casos, la superficie externa de las probetas oxidadas es relativamente plana. Las probetas examinadas antes de la transición no mostraron características de interés. Poco después de la transición, se encontraron fisuras en todas la direcciones. La micrografía de la Figura 4-3 muestra un ejemplo típico. La misma corresponde a una probeta con 116 horas de oxidación.



Figura 4-3: Fisuras típicas sobre la superficie del óxido luego de la transición (116 horas de oxidación). Escala 100 μm .

Cuando el espesor del óxido es lo suficientemente grueso puede desprenderse en algunas zonas, dejando observar las capas interiores (ver Figura 4-4).



Figura 4-4:Detalle de una zona donde la capa exterior del óxido se ha desprendido permitiendo observar detalles de su subestructura. Escala 100 μm .

La metalografía transversal muestra que la interfase metal - óxido es ondulante y en las capas de óxido más gruesas el óxido se extiende y en algunas zonas penetra en el material base. Las micrografías de las Figuras 4.5 y 4.6 muestran este efecto.



Figura 4-5: Micrografía óptica donde se evidencia que la interfase metal - óxido es ondulante. Magnificación x500.



Figura 4-6: Micrografía de SEM. El ataque al que se sometió la probeta deja en relieve al óxido. Escala 10 µm.

10

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

La fractura de un óxido en la etapa de post - transición revela una estructura de varias capas, además de revelar una gran cantidad de poros y variaciones en la morfología. Esto se evidencia en las micrografías de las Figuras 4-7 y 4-8.



Figura 4-7: Fractura del óxido que revela una subestructura de capas. Escala 1 μ m.

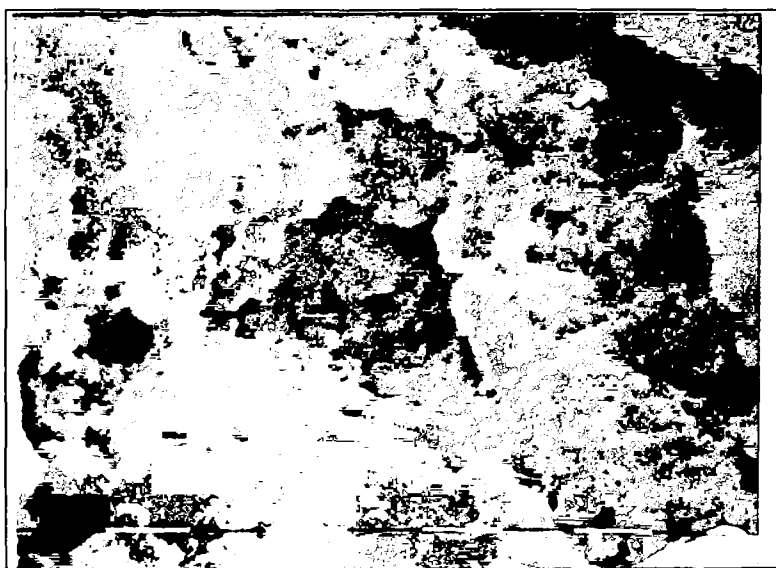


Figura 4-8: Detalle de una zona de la micrografía anterior. En ella se revelan poros y variaciones en la morfología del óxido. Escala 1 μ m.

4.3. Difracción de Rayos- X

Como ya se señaló en el capítulo anterior se obtuvieron diagramas de difracción de Rayos- X en muestras de polvo obtenidas por raspado de la muestra masiva.

Un diagrama típico de Zry- 4 oxidado en horno abierto se muestra en la Figura 4-9. Solo se encontraron los planos difractantes característicos de la circonia (ZrO_2) monoclinica. No se observaron señales de circonia tetragonal o cúbica. Probablemente estas estructuras existan, pero en proporciones menores al límite de detección de la técnica.

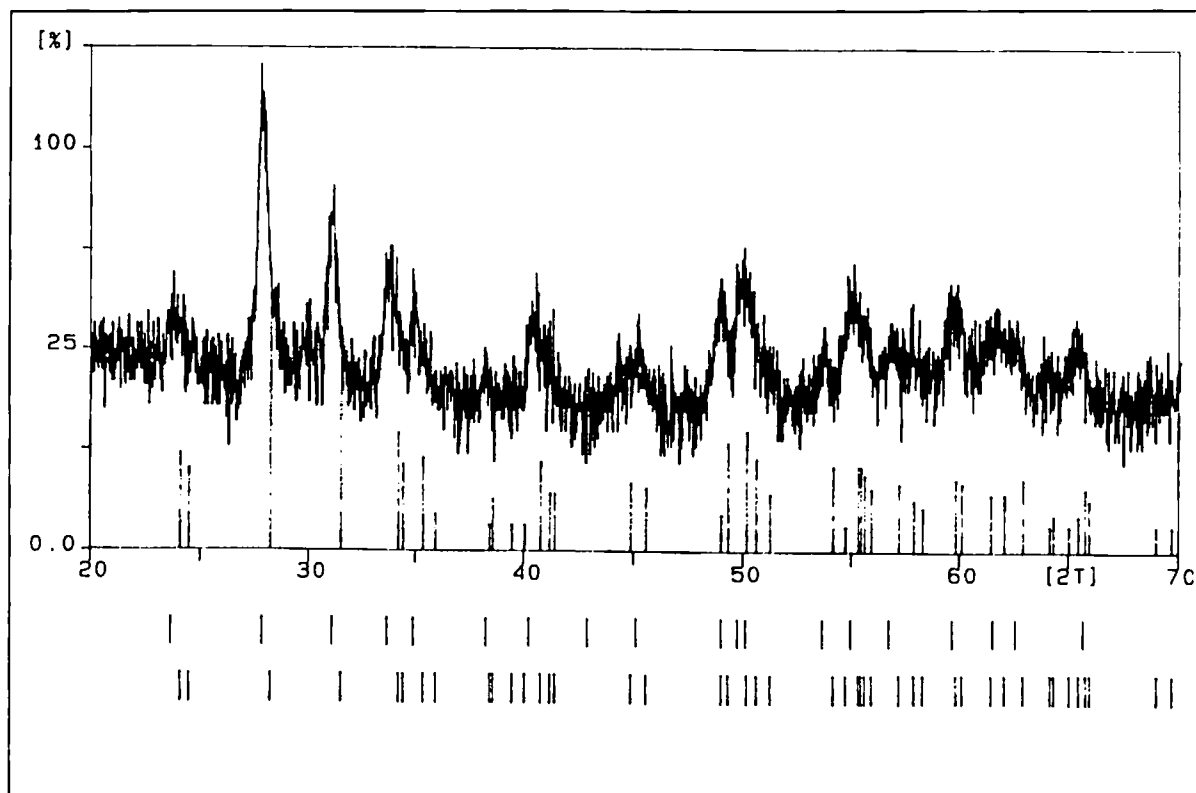


Figura 4-9: Diagrama típico de Rayos- X de un polvo de Zry- 4 oxidado al aire. Solo se observa la presencia de ZrO_2 monoclinica. Las barras superiores corresponden a la ubicación de los planos difractantes de la probeta y las inferiores los de la referencia⁴.

4.4. Microscopía electrónica de transmisión

Como fue mencionado en el capítulo 3, técnicas de microscopía electrónica de transmisión fueron utilizadas en la caracterización del óxido de Zry- 4 crecido en horno abierto. Primeramente, se realizaron observaciones de láminas delgadas del material tal como fuera recibido, a temperatura ambiente. Luego, estas láminas, fueron oxidadas utilizando la platina de calentamiento del microscopio electrónico de transmisión Philips EM 300 a 650°C, con la finalidad de estudiar la evolución de las imágenes y diagramas de difracción de los óxidos. Finalmente, se realizaron observaciones de muestras de óxido preparadas de acuerdo a lo descrito en el punto 3.3.1.

4.4.1. Observaciones al Zry- 4 sin oxidar

En la Figura 4- 10 se puede observar la imagen de campo claro típica de un precipitado del tipo $ZrCr_2$. El diagrama de difracción correspondiente y el esquema aclaratorio es el de la Figura 4- 11, que corresponde a un corte $(\bar{1}1\bar{1})$ del espacio recíproco del precipitado. La Figura 4- 12 muestra la imagen de campo oscuro del mismo precipitado obtenido con la reflexión $(\bar{1}12)$ indicada en el esquema anterior.



*Figura 4-10: Imagen típica de campo claro de un precipitado de Zry- 4.
Magnificación: x 58400.*

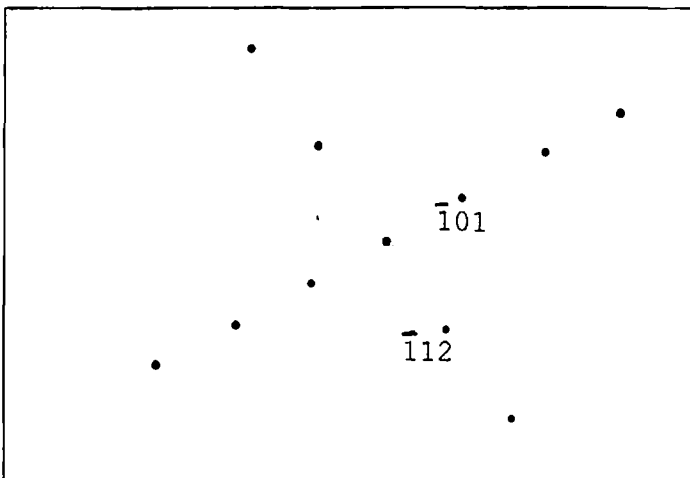
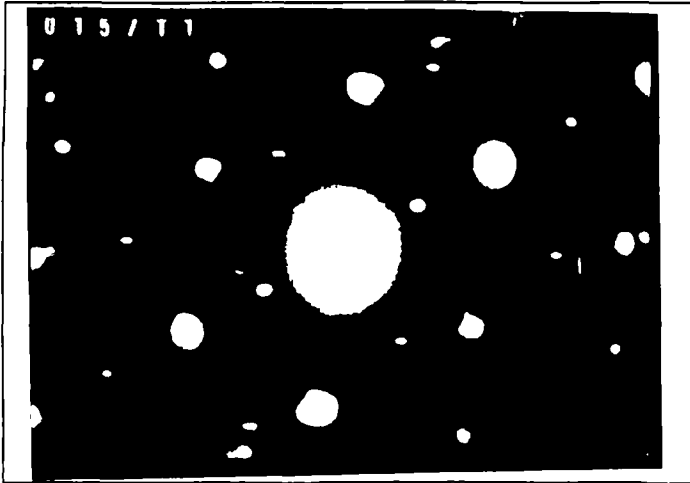


Figura 4-11: Diagrama de difracción y esquema aclaratorio del precipitado de la figura anterior. El diagrama corresponde a un corte $(\bar{1}1\bar{1})$ del espacio recíproco del precipitado.



Figura 4-12: Imagen de campo oscuro obtenida con la reflexión $(\bar{1}12)$ indicada en el esquema anterior.

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

En la Figura 4- 13 se muestra la imagen de campo claro de un precipitado de características singulares. En forma muy nítida se distingue un sistema de franjas. Estas se deben a las llamadas estructuras de *politipo*^{5,6,7}. En la sección 6.2.5. se profundizará este tema.



*Figura 4-13: Imagen de campo claro de un precipitado con características singulares. En el se observa un sistema de franjas.
Magnificación: x 89000*

En una micrografía electrónica suelen aparecer imágenes características alargadas o en forma de agujas. Estos son los hidruros del circonio, ampliamente estudiados por su efecto perjudicial sobre las propiedades fractomecánicas del material. Son precipitados parcialmente coherentes, y crecen en una relación de orientación definida con la matriz⁷. En el circonio puro los hidruros precipitan en el plano $(10\bar{1}0)$ y crecen en la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. En el Zry- 4 el plano de hábito es del tipo $(10\bar{1}7)$.

En la Figura 4- 14 se muestra un tipo de imagen de campo claro frecuentemente visible en láminas delgadas. La ausencia de dislocaciones en la matriz vecina sugiere la presencia de un hidruro superficial crecido a partir del hidrógeno incorporado durante el pulido electrolítico. Estos hidruros suelen crecer bajo el haz electrónico, y alcanzar dimensiones del orden de los micrones en pocos minutos de observación. Este tipo de imágenes es claramente distinta a la correspondiente a los precipitados y es normalmente fácil de distinguir.



Figura 4-14: Imagen de campo claro de un hidruro crecido a partir de la incorporación de hidrógeno durante el pulido electrolítico. Magnificación: x58400.

4.4.2. Formación del diagrama de difracción de electrones del óxido

Es un hecho aceptado que sobre toda lámina delgada de Zr observada en el microscopio electrónico de transmisión se encuentra siempre presente una capa de cristales de óxido. El óxido más frecuentemente observado es el ZrO_2 de estructura monoclinica y cuyos parámetros son:

$$a = 5.142 \text{ \AA}$$

$$b = 5.205 \text{ \AA}$$

$$c = 5.135 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99^\circ 9'$$

Algunos autores sugirieron una estructura cúbica⁸ o una estructura ordenada de ZrO_3 ⁹, para explicar ciertas reflexiones en el diagrama de difracción.

Normalmente el óxido de Zr en una lámina delgada está compuesto por pequeños cristales de dimensiones próximas a los 150 Å. La orientación entre la matriz de Zr y el óxido monoclinico ha sido estudiada sistemáticamente por Ploc^{10, 11} quien propuso la siguiente relación:

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

$$(\bar{1}01)_m \langle 101 \rangle_m / (10\bar{1}0) \langle 11\bar{2}0 \rangle$$

En la Figura 4-15 se observa la superposición del plano $(\bar{1}01)$ del óxido de Zr monoclinico con un plano $(10\bar{1}0)$ del Zr, indicándose los respectivos desajustes según las las dsitintas direcciones. Por lo tanto el crecimiento de los granos del óxido no es el mismo en todos los granos.

La estructura monoclinica tiene baja simetría y existen 24 orientaciones equivalentes para el crecimiento de los cristales de óxido. Los diagramas de difracción resultantes presentan entonces una cierta complejidad.

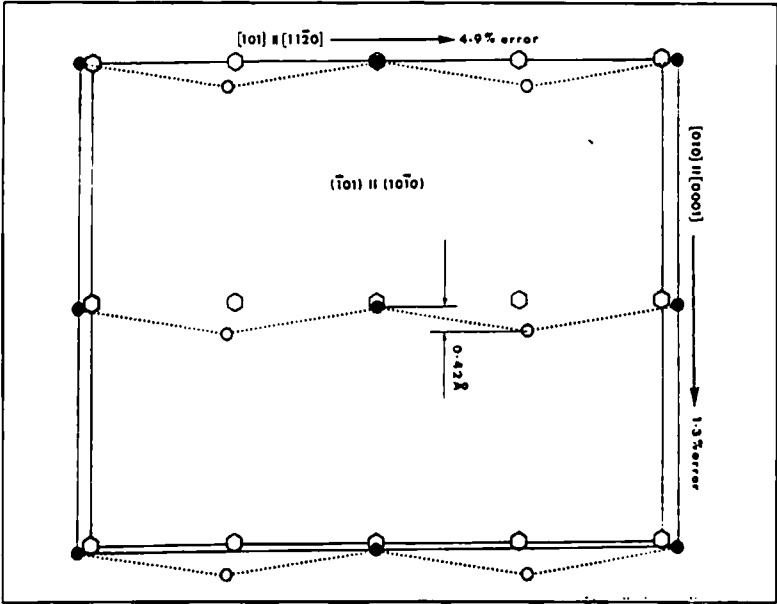


Figura 4-15: Esquema de la superposición del plano $(10\bar{1}0)$ del Zr hexagonal con el plano $(\bar{1}01)$ del ZrO_2 monoclinico.

En la Figura 4-16 se muestra un esquema de construcción de uno de los diagramas posibles según Ploc¹¹.

El la Figura 4- 16 (a) se muestra un posible corte del espacio recíproco de la estructura del ZrO_2 . Si este diagrama es rotado 180° según la dirección $[\bar{1}01]$ y superpuesto con el original de la Figura 4-16 (a) se obtiene la Figura 4-16 (b). Rotando el diagrama (a) con respecto a la dirección $[101]$ y superponiendo con el diagrama (a) se obtiene el diagrama (c). Finalmente, superponiendo (b) con (c) se obtiene el diagrama esquematizado en la Figura 4-16 (d). Se puede observar

cómo esta superposición distorsiona la forma y el tamaño del diagrama original (a). De la misma manera es posible obtener diagramas para otras orientaciones, que reproducen los diagramas de difracción de electrones observados en el microscopio electrónico de transmisión. Las reflexiones más débiles van desapareciendo a medida que crece la capa de óxido por la superposición de los cristales que lo constituyen.

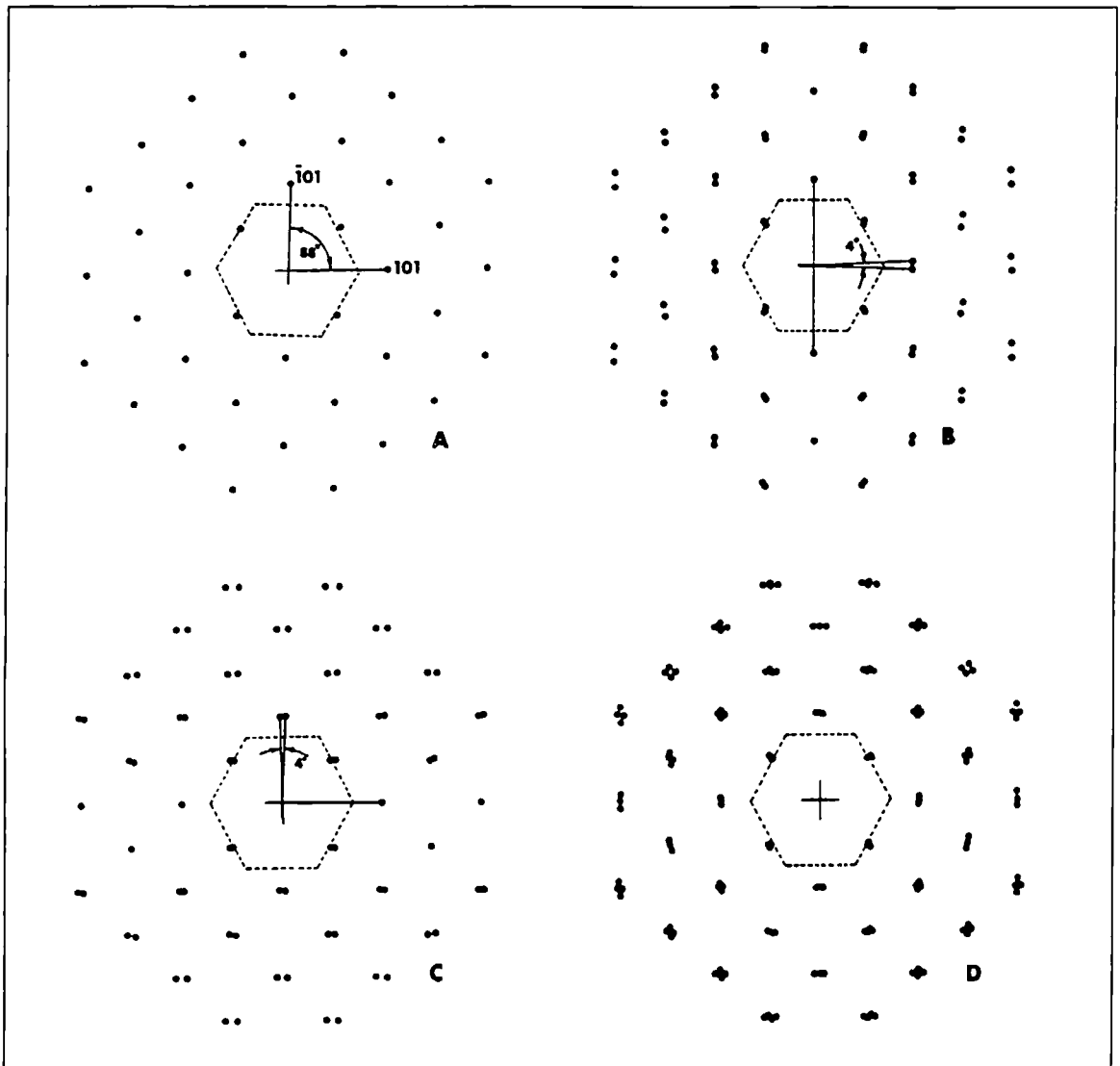


Figura 4-16: Esquema de construcción del diagrama de difracción de la ZrO_2 monoclinica. a) Esquema de uno de los planos del espacio recíproco del ZrO_2 de estructura monoclinica. b) Diagrama total rotado 180° alrededor de la dirección y superpuesto con el anterior. c) Diagrama rotado 180° alrededor de la dirección y superpuesto con el a). d) Diagrama resultante construido por la superposición de b) y c).

4.4.3. Oxidación in situ de láminas delgadas de Zry- 4

Para observar el crecimiento de los pequeños cristales de óxido se realizaron experiencias en el portamuestras de calentamieto del microscopio electrónico. El proceso de oxidación es así acelerado, y es posible observar en tiempos relativamente cortos las variaciones de las imágenes electrónicas y los cambios en los respectivos diagramas de difracción. Aquí, la oxidación se produce con el oxígeno residual existente en la columna de microscopio, pues tiene una presión de aproximadamente 10-5 mm Hg.

Después de 9 horas de tratamiento de oxidación a 650°C, se observa un apreciable crecimiento de cristales de óxido. En la Figura 4- 17 se muestra una imagen de campo claro de un precipitado que ha sido rodeado y cubierto por el óxido. La Figura 4- 18 muestra el diagrama de difracción correspondiente y un esquema aclaratorio. En el, se observa un aumento notorio en la cantidad de reflexiones presentes, debido a que ahora cada uno de los cristales que constituyen el óxido aportan al diagrama, y que el aspecto general se asemeja al descrito en la Figura 4-16. Un importante detalle a tener en cuenta es que aún aparecen las reflexiones provenientes del precipitado en *estado metálico*. Esto es consistente con lo publicado por otros autores y con los resultados que se reportan en el capítulo 5.

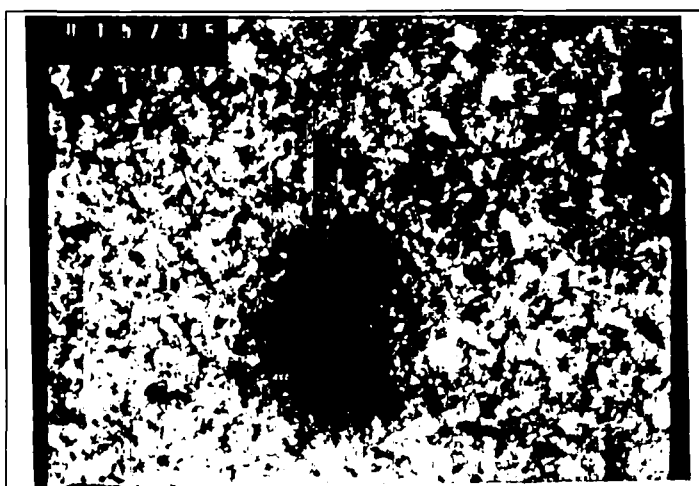


Figura 4-17: Imagen de campo claro de un precipitado atrapado en el óxido, luego de 9 horas a 650°C. Magnificación: x 72800.



Figura 4-18: Diagrama de difracción y esquema aclaratorio donde se destacan las reflexiones del precipitado en estado metálico.

La Figura 4- 19 muestra una imagen de campo claro luego de 23 horas de oxidación. En ella se puede apreciar un precipitado en borde de grano y la diferencia de contraste que presentan los cristales de óxido que crecieron sobre ellos. Esto demuestra que el óxido no crece de la misma manera en todos los granos en las primeras etapas de formación.

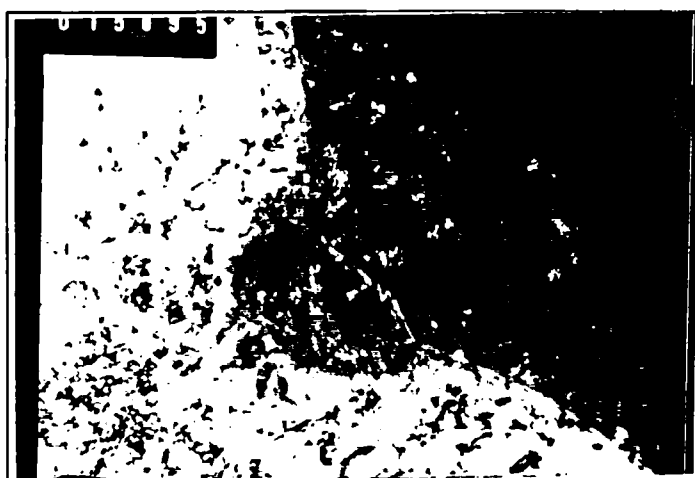


Figura 4-19: Imagen de campo claro de un precipitado en borde de grano. Nótese la diferencia de contraste de los cristales de óxido de cada grano. Magnificación: x58400.

La micrografía de la Figura 4- 20, muestra una imagen de campo claro de otra región de la misma probeta, luego de 23 horas de oxidación. En ella se distinguen tres precipitados rodeados de óxido. En la Figura 4- 21 puede verse el diagrama de difracción del precipitado central, aún en estado metálico y en la

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

Figura 4- 22 la imagen de campo oscuro, producida por la reflexion destacada en el diagrama.



*Figura 4-20: Imagen de campo claro de tres precipitados rodeados por óxido.
Magnificación: x 32900.*



*Figura 4-21: Imagen de campo oscuro del precipitado central de la micrografía anterior.
Magnificación: x58400.*

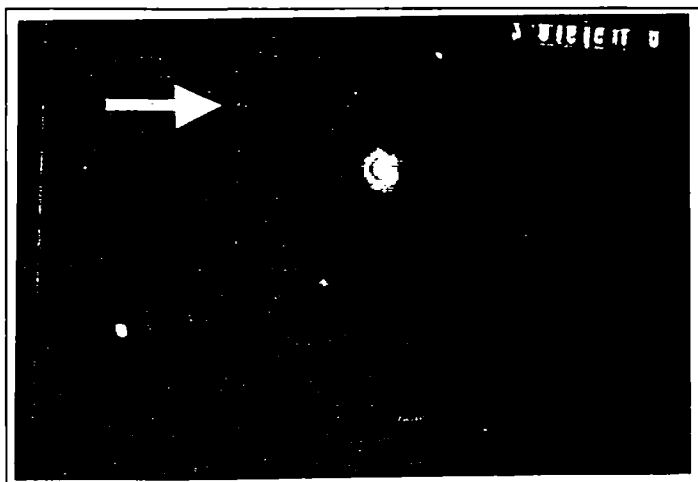


Figura 4-22: Diagrama de difracción del precipitado central de la figura 4- 20. La reflexión utilizada para obtener la imagen de campo oscuro 4- 21 es el marcado.

El tiempo máximo de oxidación logrado fue de 24 horas. A partir de allí, las láminas se doblaron y no fue posible continuar con la observación.

4.4.4.Observaciones en láminas delgadas de Zry- 4 oxidado

Finalmente, se realizaron observaciones en láminas delgadas de material previamente oxidado en horno abierto a 650°C. La metodología seguida para la preparación de la láminas fue la descrita en la sección 3.3.3.

La Figura 4- 23 muestra una imagen de campo claro típica y la 4- 24 el diagrama de difracción correspondiente a la zona de la micrografía anterior.

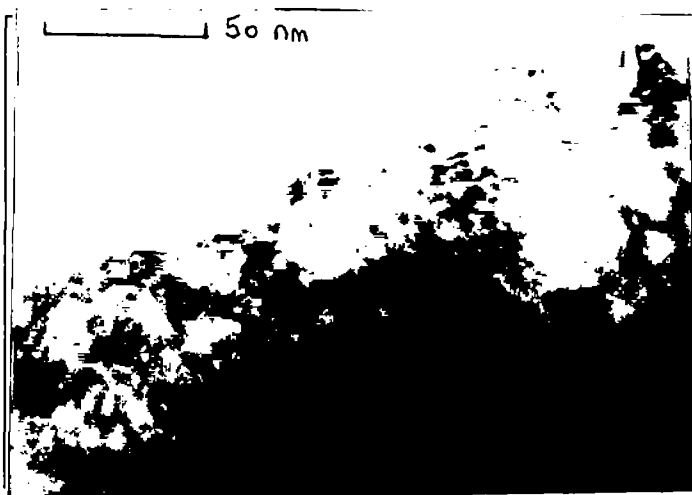


Figura 4-23: Micrografía de campo claro de una zona de óxido continuo y uniforme. Cristales de óxido equiaxiados crecieron, en algunos casos, superpuestos.

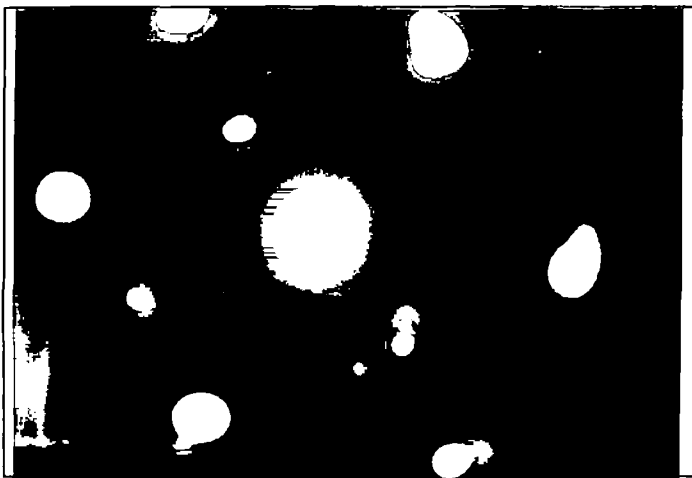


Figura 4-24: Diagrama de difracción de una zona de la micrografía anterior. Nótese la similitud de este diagrama con el descrito en la Figura 4-16.

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

Es importante destacar que estas micrografías fueron tomadas en el microscopio Philips CM 200 recientemente instalado en nuestro laboratorio.

Discusión

De los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de oxidación, se puede afirmar que la ganancia de peso en función del tiempo en un proceso de oxidación en aire (horno abierto), tiene una etapa de pre transición y otra post transición, al igual que lo reportado por otros autores en ensayos a altas temperaturas o en vapor de agua^{12,13}.

Es un hecho aceptado que antes del punto de transición, donde la ganancia de peso en función del tiempo está descripta por una ecuación cuadrática ó cúbica, el crecimiento del óxido se da por difusión de oxígeno a través de los cristales de óxido de la interfase. Aún hoy existen dos tendencias para explicar el punto a partir del cual el crecimiento del óxido se dispara y la cinética comienza a seguir una ecuación lineal: una de las tendencias sostiene que la transición es el resultado de la fisuración lateral de la interfase metal- óxido generada por las tensiones que se producen en el crecimiento¹⁴. La segunda sostiene que las tensiones generadas por el crecimiento promueven la recrystalización y la aparición de una red de poros que se expande a lo largo de la capa de óxido. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido, han demostrado la existencia de poros, lo cual daría más credibilidad a la segunda escuela.

Otro punto significativo, es la pérdida de adhesión en la interfase metal- óxido luego del punto de transición: antes de este punto el óxido no puede ser removido mecánicamente, mientras que después de la transición sí. Ploc¹³ agrega, además, que el tiempo para alcanzar el punto de transición es menor en aire que en vapor de agua y que también disminuye con el aumento de la temperatura.

En todas las probetas examinadas la superficie externa es plana y la interfase metal- óxido es ondulante. La formación de una interfase ondulante se explica por el aumento local de la velocidad de oxidación debida a la presencia de

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

orientaciones preferenciales del metal o del óxido dando origen a una penetración más profunda de la capa de óxido en el sustrato metálico¹⁵.

La cinética de oxidación obtenida en el presente trabajo (Figura 4-1) muestra las dos etapas descritas en el párrafo anterior, y lo más notable es que la constante de reacción obtenida para la etapa de post transición permitiría extrapolar los datos publicados por Suzuki y Kawasaki¹ para la oxidación al aire a 350, 400, 450 y 500 °C.

Al igual que lo publicado por Nakamura y col.², el análisis por difracción de Rayos- X dió como única fase presente circonia monoclinica. No se detectaron señales de circonia tetragonal o cúbica. Probablemente, éstas estructuras existan, pero en proporciones menores al límite de detección.

Utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión se caracterizó el material tal como fuera recibido, para compararlo luego con las láminas delgadas oxidadas in situ empleando la platina de calentamiento. Este procedimiento aceleró el proceso de oxidación y permitió observar en las variaciones de la imágenes electrónicas y los cambios en los diagramas de difracción. Luego de 9 horas de oxidación la cantidad de cristales de óxido era evidente y el número de reflexiones en el diagrama de difracción se había incrementado en forma notoria, debido al aporte de cada cristal. La diferencia de contraste que se observa en los diferentes granos demuestra que en las primeras etapas de formación, el óxido no crece de la misma forma en todos los granos.

Un detalle a destacar, es que el tiempo requerido por los precipitados para oxidarse es mayor que el tiempo de oxidación de la matriz de circonio. Esto se demuestra por la aparición de reflexiones características del precipitado en estado metálico rodeadas de reflexiones de la circonia monoclinica. En el capítulo 5 se profundizará este punto.

Finalmente, se realizaron observaciones en láminas delgadas de Zry- 4 oxidado previamente en horno abierto a 650°C. En la micrografía de campo claro, se observa una gran cantidad de cristales equiaxiales que en algunos casos, crecieron superpuestos. Las observaciones a la microestructura se encuentran en correspondencia con las realizadas por Ploc¹⁶. El aspecto general del diagrama de difracción correspondiente, es semejante al descrito por Ploc¹⁰. La comparación de este último diagrama con los obtenidos en la oxidación *in situ*, llevan a la conclusión de que el proceso de oxidación es sumamente dinámico y que no solo involucra el crecimiento de cristales, sino además la reorientación o desaparición de reflexiones.

Es importante destacar que éstas últimas observaciones fueron realizadas en el microscopio Philips CM 200 recientemente instalado en nuestro laboratorio.

Referencias

- ¹ M.Suzuki y S.Kawasaki, J.Nucl.Mat. 140(1986)32.
- ² J.Nakamura, M.Hashimoto, T.Omoto y S.Kawasaki, J.Nucl.Mat. 200(1993)256.
- ³ B.Cox, Advances in corrosion science and technology, Vol.5, Eds. M.G.Fontana y R.W.Stachle; Plenum Press, N.York, 1976, p. 173.
- ⁴ Katz, J.Am.Ceram.Soc. 54(1971)531.
- ⁵ X.M.Burany y D.O.Northwood, J. Less Common Met. 170(1991)27.
- ⁶ Y.Hatano y M.Sugisaki, J.Nucl. Sci. Technol. 34(1997)264.
- ⁷ R.A.Versaci y M. Ipohorski, Informe CNEA- 485 (1986).
- ⁸ G. Ostberg, J.Nucl.Mater. 7(1962)103.
- ⁹ R.A.Ploc, Report AECL- 2794 (1967).
- ¹⁰ R.A.Ploc, Report AECL- 2751 (1967).
- ¹¹ R.A.Ploc, J.Nucl.Mater. 28(1968)48.
- ¹² B.Cox, J.Nucl.Mater. 29(1969)50.
- ¹³ R.A.Ploc, J.Nucl. Mater. 82(1979)411.

4. Oxidación de Zry- 4 en horno abierto

¹⁴ D.H.Bradhurst y P.M.Heier, J.Nucl.Mater. 37(1970)35.

¹⁵ B.Cox y A.Bonner, J.Nucl.Mater. 47(1973)72.

¹⁶ R.A.Ploc, J.Nucl.Mater. 61(1976)79.

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

En el presente capítulo se informan los resultados obtenidos en la caracterización de los precipitados presentes en el Zry- 4, antes y después del proceso de oxidación en horno abierto.

Resultados

5.1. Caracterización de los precipitados presentes en Zry-4 sin tratamiento de oxidación

Como ya se mencionó en el capítulo 3, un inconveniente para la caracterización de los precipitados con las técnicas de microanálisis disponibles en nuestro laboratorio, es su pequeño tamaño (0.2 a 0.8 μm). Debido a ello se realizó el tratamiento térmico para crecer los precipitados propuesto por Arias y col.¹. Una vez concluido el tratamiento térmico de crecimiento, las probetas fueron atacadas para revelar los precipitados, que luego, fueron caracterizados de acuerdo a su forma, tamaño y composición química, utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis dispersivo en energías de Rayos-X (EDS) y microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS). En todos los casos se calculó la composición relativa de Cr y Fe para eliminar los llamados efectos de matriz, que ya fueron descriptos en la sección 2.4.

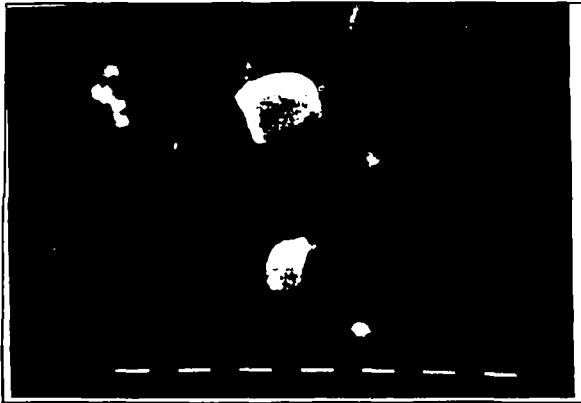
5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

La micrografía de la Figura 5-1 muestra una zona con precipitados crecidos y el mapeo cualitativo por energías de Rayos X de los elementos presentes. Finalizado el tratamiento térmico de crecimiento de 11 días se hallaron precipitados de hasta $2\ \mu\text{m}$, de $4\ \mu\text{m}$ luego del tratamiento de 39 días y de hasta $7\ \mu\text{m}$ concluido el tratamineto térmico de 56 días.

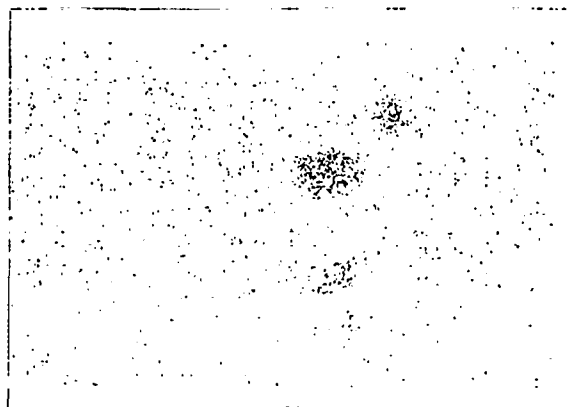
La forma de precipitados más comunmente encontrada fue la equiaxiada aunque también se encontraron, en menor cantidad, con forma angulosa y alargados.

El mapeo cualitativo por energías de Rayos X (Figura 5-1) muestra que los precipitados están compuestos por Zr, Cr y Fe mientras que en la matriz solo se detecta una distribución homogenea de Zr. Un espectro típico de EDS de un precipitado se muestra en la Figura 5- 2. En el pueden observarse los picos que evidencian la presencia de Zr, Fe y Cr.

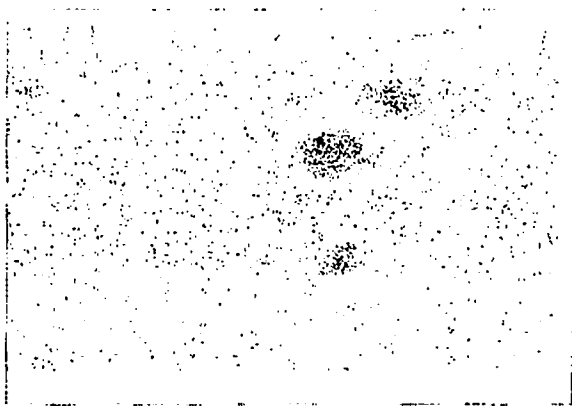
5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4



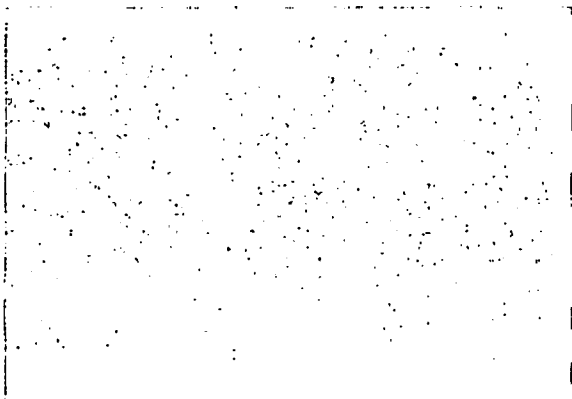
a) Micrografía de una probeta con 56 días de tratamiento para crecimiento de precipitados.



b) Mapeo de Cr.



c) Mapeo de Fe.



d) Mapeo de Zr.

Figura 5-1: Micrografía de una zona con precipitados crecidos y el correspondiente mapeo de Rayos X: a) Micrografía, b) mapeo de Cr, c) mapeo de Fe y d) mapeo de Cr.

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

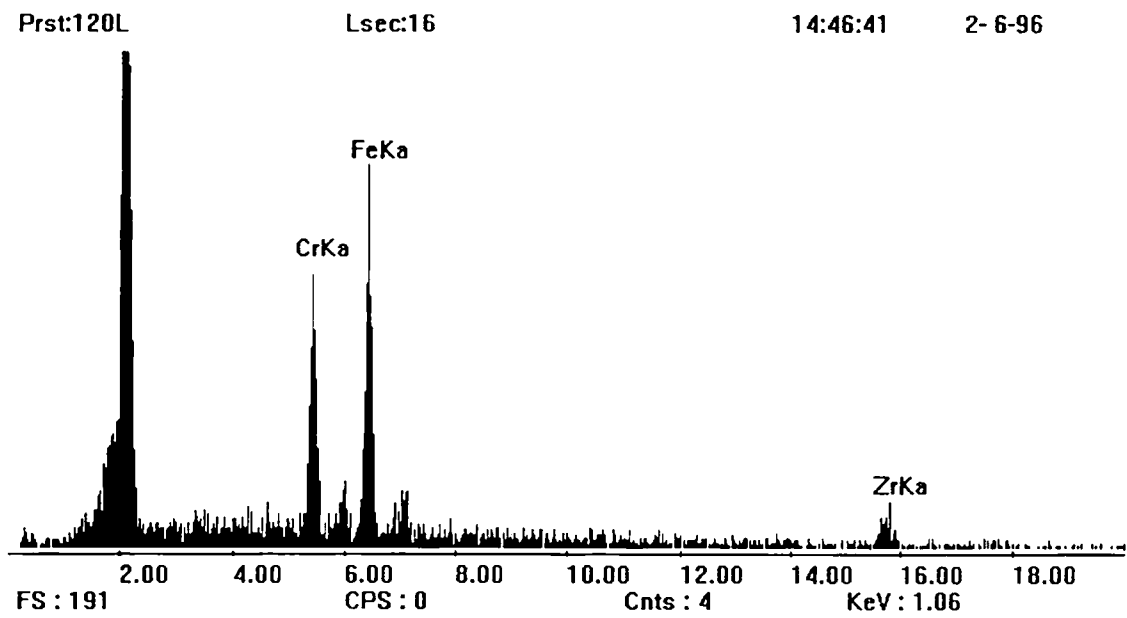


Figura 5-2: Espectro EDS característico de un precipitado de Zry- 4 sin tratamiento de oxidación. En él se detectan Zr, Cr y Fe.

Se utilizaron técnicas de microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS) para medir el porcentaje atómico de cada elemento presente en el precipitado. De esta forma, pudo compararse la composición química de los precipitados crecidos durante diferentes tiempos. Con el fin de eliminar los efectos de matriz, que fueron descritos en la sección 2.4., se calculó la relación entre la composición química de hierro y cromo medidos, es decir se calculó la composición relativa de hierro y cromo. Las Tablas 5- 1, 5- 2 y 5- 3 muestran las concentraciones medidas, la relación entre las concentraciones de Cr y Fe y el tamaño y forma aproximada de cada precipitado medido.

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

Tabla 5-1: Concentración de Zr, Cr y Fe, medida con la microsonda electrónica de los precipitados presentes en una probeta sometida a 11 días de crecimiento.

%Zr	%Cr	%Fe	%Fe / %Cr	Tipo - Tamaño (μm)
84.77	6.35	8.87	1.40	equiaxiado 2
73.54	11.38	15.07	1.32	equiaxiado 1.5
95.09	1.87	3.04	1.62	alargado 2.5
91.44	3.12	5.44	1.74	alargado 1.5
49.77	19.71	30.52	1.55	equiaxiado 2.5
39.79	24.27	35.93	1.48	equiaxiado 2.5
76.07	9.74	14.18	1.46	redondeado 1
69.37	12.20	18.43	1.51	alargado 1.5
59.13	16.39	24.47	1.49	anguloso 1
64.96	14.11	20.92	1.48	redondeado 1.5
49.10	20.56	30.33	1.48	equiaxiado 2
43.20	22.83	33.96	1.49	equiaxiado 1.5
56.47	18.62	24.91	1.34	equiaxiado 1
39.97	24.44	35.59	1.46	equiaxiado 1

Tabla 5-2: Concentración de Zr, Cr y Fe, medida con la microsonda electrónica de los precipitados presentes en una probeta sometida a 39 días de crecimiento.

%Zr	%Cr	%Fe	%Fe / %Cr	Tipo - Tamaño (μm)
42.02	22.81	35.16	1.54	alargado 2 x 10
31.95	30.02	38.02	1.27	alargado 4 x 8
→ 38.52	30.42	31.05	1.02	equiaxiado 8
38.00	29.64	32.36	1.09	equiaxiado 4
34.05	31.47	34.47	1.10	equiaxiado 4
34.78	30.50	34.72	1.14	equiaxiado 4
36.52	24.48	39.01	1.59	alargado 10 x 4
38.26	24.97	36.76	1.47	equiaxiado 4
37.22	28.14	34.63	1.23	alargado
32.72	29.189	32.72	1.12	equiaxiado 4
39.26	25.56	39.26	1.54	alargado 2 x 6
32.05	26.59	32.05	1.21	equiaxiado 4
33.68	26.47	39.84	1.50	alargado 4 x 10
36.29	29.99	33.71	1.12	equiaxiado 5
35.87	26.96	37.16	1.38	equiaxiado 5
40.49	24.50	35.01	1.43	alargado 2 x 6
→ 37.40	22.45	40.14	1.79	equiaxiado 5
30.78	29.31	39.91	1.36	alargado 3 x 5
33.85	27.14	39.01	1.44	equiaxiado 5
34.23	25.40	40.359	1.59	equiaxiado 5

1.02

1.79

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

Tabla 5-3: Concentración de Zr, Cr y Fe, medida con la microsonda electrónica de los precipitados presentes en una probeta sometida a 56 días de crecimiento.

%Zr	%Cr	%Fe	%Fe / %Cr	Tipo - Tamaño (μm)
29.82	32.47	37.71	1.16	alargado 6 x 2
33.51	31.80	34.68	1.09	equiaxiado 8
41.98	34.41	33.61	0.98	equiaxiado 3
34.06	25.31	40.63	1.61	equiaxiado 3.5
32.17	22.26	45.56	2.05	equiaxiado 4
36.72	27.04	36.23	1.34	alargado 6 x 3
34.87	24.26	40.86	1.68	equiaxiado
32.19	31.64	36.16	1.14	equiaxiado
37.05	26.22	36.72	1.40	equiaxiado 4
33.15	23.76	43.09	1.81	anguloso 5
34.54	29.76	35.70	1.20	alargado 15
33.64	26.37	39.99	1.52	equiaxiado 6
34.46	23.63	41.91	1.77	alargado 10
36.66	25.79	37.54	1.46	alargado 7
31.33	26.10	42.56	1.63	equiaxiado 4
30.58	23.15	46.26	2.00	equiaxiado 4
33.11	26.06	40.8	1.57	equiaxiado 5
35.98	28.38	35.64	1.26	equiaxiado 5
33.71	29.23	37.06	1.27	equiaxiado 5
33.66	24.05	42.29	1.76	equiaxiado 4
33.98	22.11	43.92	1.99	alargado 6 x 2

Con el fin de comparar con mayor facilidad los resultados obtenidos, se calcularon los histogramas de distribución de la concentración relativa de hierro y cromo. En ellos puede verse que el valor promedio de concentración relativa obtenida en todos los casos es alrededor de 1.4. (Ver Figura 5-3, 5-4 y 5-5).

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

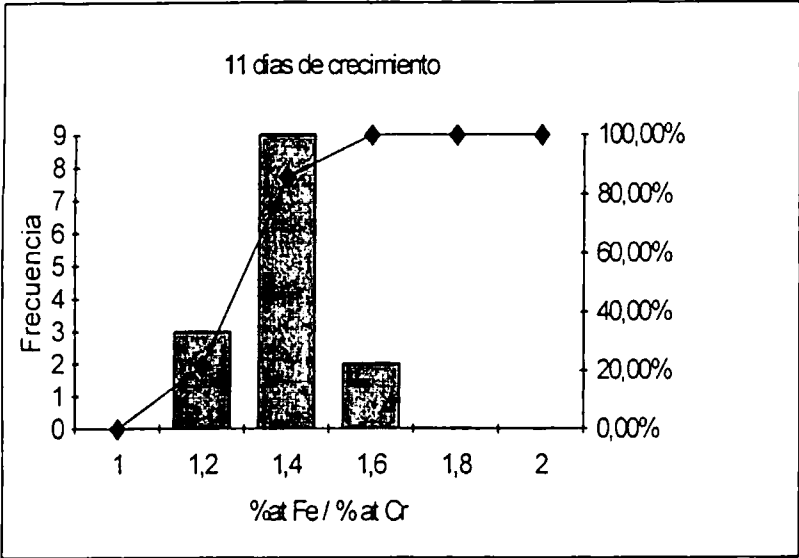


Figura 5- 3: Histograma de distribución y probabilidad acumulada de la relación entre el porcentaje atómico de hierro y cromo presentes en los precipitados luego de 11 días de crecimiento.

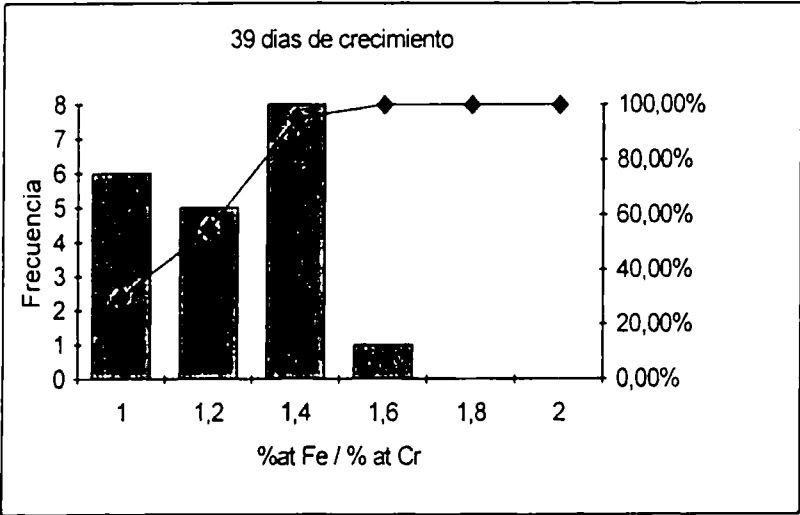


Figura 5- 4: Idem 5- 3, luego de 39 días de crecimiento.

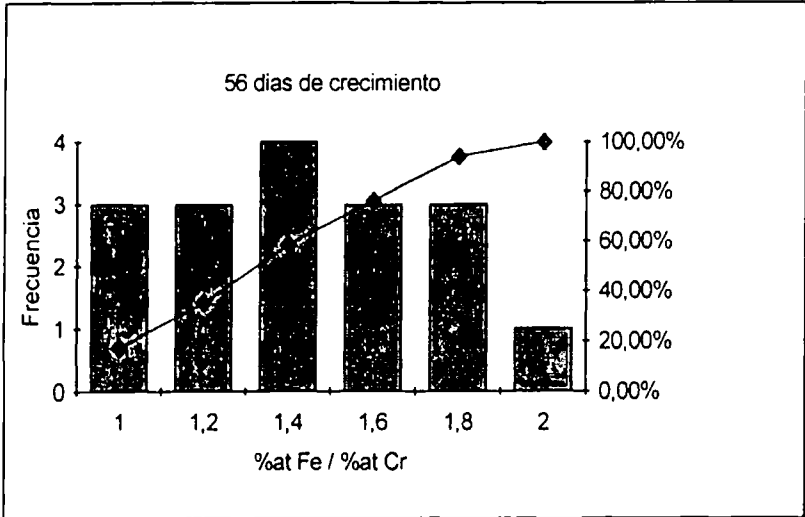


Figura 5- 5: Idem 5-3, luego de 56 días de crecimiento.

5.2. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4 oxidado

Como fue detallado en la secuencia experimental del capítulo 3, una vez concluída la caracterización en composición química, forma y tamaño de los precipitados crecidos, se prosiguió con la oxidación de las probetas. Se las oxidó en horno abierto a 650°C durante 6 y 18 horas y, al igual que en la sección anterior, se caracterizaron los precipitados presentes utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis dispersivo en energías de Rayos-X (EDS) y microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS). Nuevamente, se calculó la composición relativa de Cr y Fe para eliminar los llamados efectos de matriz.

En un corte transversal de las probetas oxidadas se distinguen tres zonas: óxido, interfase metal - óxido y matriz metálica de Zry- 4, correspondiente a la zona no oxidada. Un esquema aclaratorio se muestra en la Figura 5- 6.

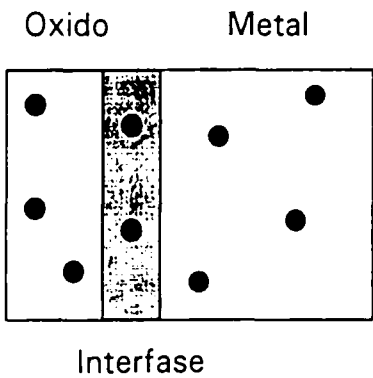


Figura 5- 6: Esquema de un corte transversal de una probeta oxidada. En él se destacan las tres zonas presentes: óxido, interfase metal - óxido y metal.

Se comenzó con la caracterización de los precipitados presentes en la *matriz metálica*, que corresponde a la zona sin oxidar. Las partículas de segunda fase

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

allí encontradas no presentan diferencias de composición respecto de las probetas sin oxidar.

Para caracterizar los precipitados ubicados en la *interfase metal - óxido* fue necesario disolver el metal, como fue ya descrito en la sección 3.2.2, quedando de esta forma revelada la cara de óxido que estuvo en contacto con el metal. La micrografía de la Figura 5- 7 muestra una vista general y la de la Figura 5- 8 un detalle de ésta, donde puede observarse una partícula de segunda fase. Las partículas allí encontradas no presentan cambios de composición respecto de las halladas en la matriz metálica.



Figura 5- 7: Vista general de la cara de óxido que estuvo en contacto con el metal. Escala 100 μm .

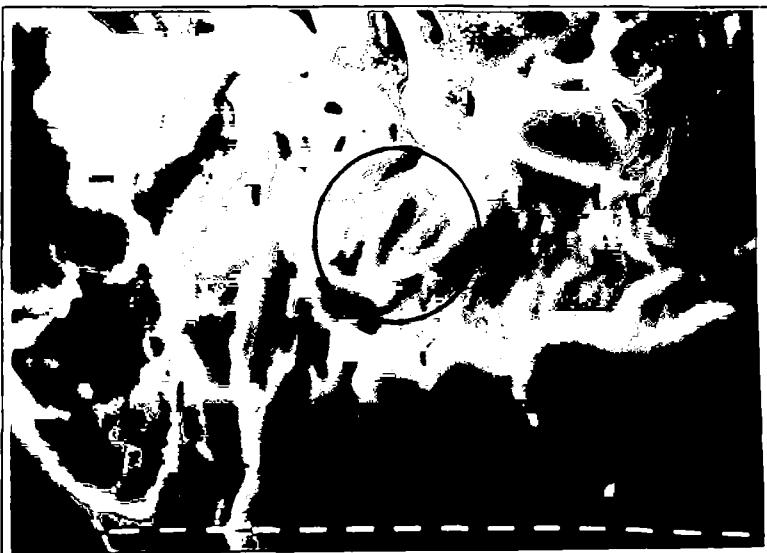


Figura 5- 8: Detalle de la micrografía anterior. En ella puede verse un precipitado atrapado en la capa de óxido. Escala 1 μm .

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

Finalmente, fueron caracterizados los precipitados hallados en el *interior de la capa de óxido*. La forma de los mismos difiere de los encontrados anteriormente, tal como puede verse en las micrográficas de la Figura 5- 9.





Figura 5- 9: Precipitados en el interior de la capa de óxido. Escala 1 μ m.

La Figura 5- 10 muestra un espectro EDS característico de un precipitado ubicado en el interior de la capa de óxido. Se observó que la cantidad de hierro presente en los precipitados disminuye notablemente, llegando a ser cero en la mayoría de los casos.

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

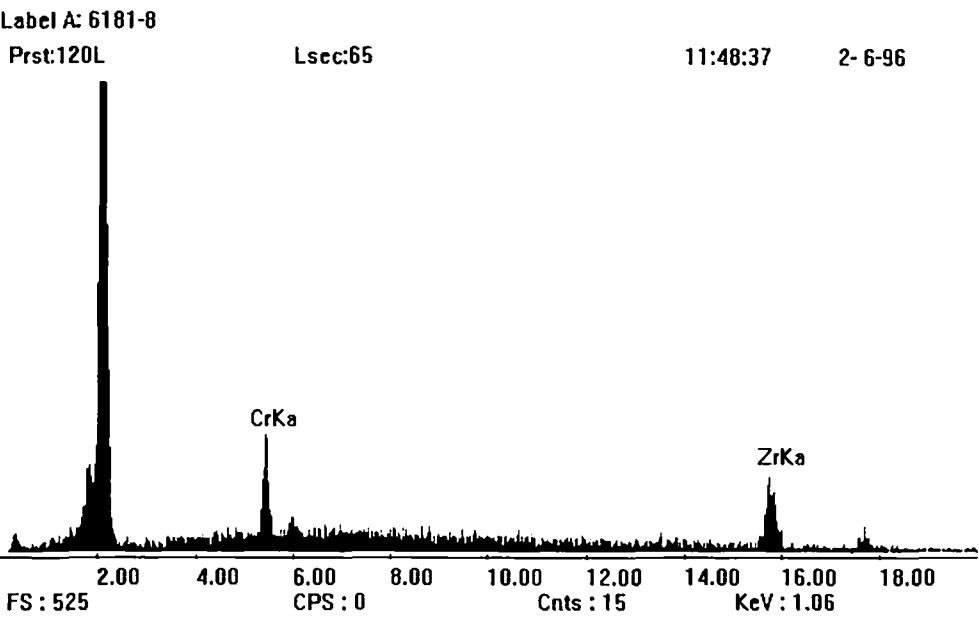


Figura 5- 10: Espectro EDS de una partícula en el interior del óxido. Nótese la ausencia del pico característico del hierro.

Las mediciones en la microsonda electrónica (WDS) confirmaron el resultado anterior. En la Tabla 5-4 se reportan los porcentajes atómicos medidos y en la Figura 5- 11 se muestra el histograma de distribución y probabilidad acumulada de la relación entre los porcentajes atómicos de hierro y cromo, relación que para varios precipitados alcanza el valor cero.

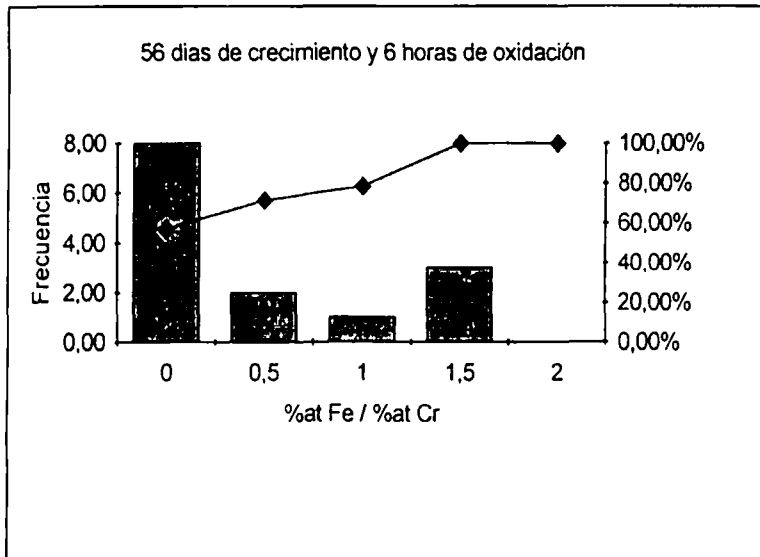
Es importante señalar que las mediciones fueron realizadas en el modo de operación *oxígeno por diferencia* de la microsonda electrónica, es decir, solo se midió la radiación de los elementos Zr, Cr, y Fe y se obtuvo la concentración de O por diferencia con respecto al 100 % de concentración. Este método traslada cualquier error en la concentración medida de Zr, Cr ó Fe a la concentración determinada de O. Debido a esto todo efecto de matriz se ve reflejado en una medida por exceso de oxígeno.

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

Tabla 5-4: Concentraciones de Zr Cr y Fe medidas mediante técnicas de WDS, de los precipitados presentes en la capa de óxido de una probeta con 56 días de tratamiento de crecimiento de precipitados y 6 horas de oxidación.

%Zr	%Cr	%Fe	%O	%Fe / %Cr
47.72	1.38	2.12	48.77	1.53
31.83	1.14	2.02	65.00	1.77
22.89	1.79	0.06	75.24	0.04
18.98	3.41	2.44	75.16	0.71
34.40	1.04	0.03	64.53	0.03
21.13	1.71	2.06	75.08	1.21
20.20	1.06	2.01	76.72	1.89
31.58	4.57	0.05	63.79	0.01
15.21	1.55	0.03	83.20	0.02
37.16	6.43	0.04	56.36	0.01
16.92	7.12	0.06	75.89	0.01
29.79	3.40	0.04	66.75	0.01
27.03	1.35	1.24	70.37	0.92
27.39	2.45	0	70.16	0.00
26.75	0.31	0	72.95	0.00

Figura 5- 11: Histograma de distribución y probabilidad acumulada de la relación entre el porcentaje de hierro y cromo de los precipitados dentro de la capa de óxido luego de 56 días de crecimiento y 6 horas de oxidación.



Discusión

A partir de las observaciones realizadas, se verificó que los tratamientos térmicos empleados para aumentar el tamaño de los precipitados, no cambian la relación de composición química hierro- cromo ($\%atFe / \% atCr \approx 1.4$). Este resultado concuerda con el publicado anteriormente por Arias y col.¹

En las probetas oxidadas, los precipitados presentan características diferentes de acuerdo a la zona en las que estén ubicados. Su evolución, al ser incorporados dentro de la capa de óxido de circonio, es un proceso complejo. La afinidad al oxígeno, el estado de oxidación de los elementos constituyentes y la distribución y concentración de soluto dentro del precipitado, son fuertemente dependientes de la ubicación dentro de la capa de óxido, o dicho con otras palabras, de la distancia a la interfase.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, los precipitados de la zona no oxidada poseen la misma composición metálica que los de las probetas que no fueron sometidas al tratamiento de oxidación. Los precipitados ubicados sobre la cara de óxido que estuvo en contacto con el metal (interfase metal - óxido) tampoco muestran cambios en su composición. Las observaciones aquí realizadas indican que el precipitado es incorporado a la capa de óxido en estado metálico y que comenzará su proceso de oxidación cuando esté totalmente inmerso en ella.

El microanálisis realizado de los precipitados hallados en el interior de la capa de óxido, muestra cambios de forma, tamaño y principalmente de la composición química habitual: no evidenciaban hierro en su interior ($\%at Fe / \%at Cr \approx 0$). Esto determinaría que el parámetro más importante que indicaría el estado de oxidación del precipitado es la distancia a la interfase metal - óxido, o lo que es equivalente al tiempo que el precipitado lleva dentro de la capa de óxido.

Cambios en la composición de los precipitados luego de un proceso de oxidación, fueron observados por otros autores. Pêcheur y col.² e Ittis y col.³ realizaron observaciones utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión y encontraron el mismo efecto en óxidos crecidos en vapor de agua. De acuerdo con ellos, cuando un precipitado es incorporado a la capa de óxido y se halla totalmente rodeado por una capa no menor a los $2\ \mu\text{m}$ de espesor, comienza su proceso de oxidación. En una primera etapa el circonio que compone el precipitado se combina con el oxígeno y el hierro es reyectado hacia la interfase precipitado oxidado- matriz. Luego, atravieza esta interfase y difunde hacia la matriz de óxido.

La redistribución del hierro fue estudiada por Ittis y col.³, quienes realizaron mediciones EDS fuera del precipitado. Encontraron hierro a diferentes distancias de acuerdo a los diferentes tiempos de oxidación, por lo que concluyeron que estaría involucrado un proceso de difusión. Estimaron un coeficiente de difusión teniendo en cuenta la distancia recorrida por el hierro dentro del óxido y el tiempo del proceso de oxidación. El valor hallado fue: $10^{-19}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$. Los autores compararon este resultado con el publicado por Van Hassel y col.⁴, quienes midieron el coeficiente de difusión de hierro implantado en circonia estabilizada con ytria. El valor hallado por estos autores, difiere en varios órdenes de magnitud: $10^{-26}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$, que refleja una escasa movilidad del hierro en la circonia. Ittis y col. justificaron esta diferencia basándose en las diferentes condiciones de medición, principalmente en una mayor cantidad de caminos rápidos de difusión para el hierro, como son los bordes de grano de óxido.

Garzarolli y col.⁵ caracterizaron los precipitados oxidados utilizando la técnica SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Básicamente, realizaron mapeos de distribución de hierro y cromo y encontraron que el correspondiente al hierro era más difuso que el del cromo, es decir que había existido cierta redistribución del hierro dentro del precipitado y que había sido reyectado hacia la interfase.

5. Caracterización de los precipitados presentes en Zry- 4

Recientemente, Hatano y Sugisaki⁶ estudiaron el proceso de oxidación en vapor de agua a 400 °C de los precipitados presentes en Zry- 4 utilizando técnicas de microanálisis Auger. Ellos también encontraron reyección de hierro y además, observaron la formación de óxido de cromo dentro del precipitado.

De acuerdo a los trabajos de los autores mencionados, el proceso de oxidación de los precipitados es realmente complejo y aún faltan datos para clarificarlo completamente. Debido a esto se decidió preparar la aleación con la composición más frecuente de los precipitados y estudiar su proceso de oxidación. Los resultados obtenidos se presentarán en el capítulo 6.

Referencias

- ¹ D.E.Arias, T.A.Palacios y C.Turrillo, J.Nucl. Mater. 148(1987)227.
- ² D.Pêcheur, F.Lefevbre, A.T.Motta y C.Lemagnian, J.Nucl. Mater. 189(1992)318.
- ³ X.Iltis, F.Lefevre y C.Lemagnian J.Nucl.Mater. 224(1985)109.
- ⁴ B.A.Van Hassel y A.J.Burggraaf. Appl. Phys. A 53(1991)155.
- ⁵ F.Garzarolli, H.Seidel, R.Tricot y J.P.Gross, Zirconium in the nuclear industry, 9th International Symposium p. 395, 5-8 November 1990, Kobe, Japan.
- ⁶ Y.Hatano y M.Sugisaki, J.Nucl. Sci. Technol. 34(1997)264.

6. Oxidación de la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$ en horno abierto

Como ya fue señalado, con el objeto de conocer las transformaciones que presenta la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$ durante el proceso de oxidación, se preparó una aleación con esta composición en un horno de arco con electrodo de tungsteno no consumible, con crisol de cobre refrigerado con agua y sobre presión de argón (1.3 atm.) de alta pureza. El hierro y el cromo empleados en la preparación de la aleación fueron de pureza comercial y el circonio de pureza nuclear. Se caracterizó esta aleación antes y después del tratamiento térmico de oxidación, utilizando diferentes técnicas. Cada uno de los resultados obtenidos será expuesto en las secciones siguientes.

Resultados

6.1. Caracterización de la probeta fundida

Con el fin de identificar las fases presentes en la muestra fundida, se utilizaron las técnicas de difracción de Rayos- X. La Figura 6-1 muestra el difractograma de polvos obtenido, donde las barras indican la posición angular de las reflexiones de Bragg de los planos difractantes.

La Tabla 6- 1 reporta el valor de las intensidades obtenidas y los espaciados calculados a partir de la ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

donde $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$, es la longitud de onda de la radiación X incidente (Cu K- α) utilizada en la determinación. En la misma tabla se comparan los resultados obtenidos con los correspondientes a la ficha cristalográfica de referencia¹. En este punto cabe señalar que la ficha cristalográfica de referencia corresponde a la aleación $\text{ZrCr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}$, que posee igual estructura cristalina que la aleación $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$ (ver diagrama de equilibrio, sección 2.1.5).

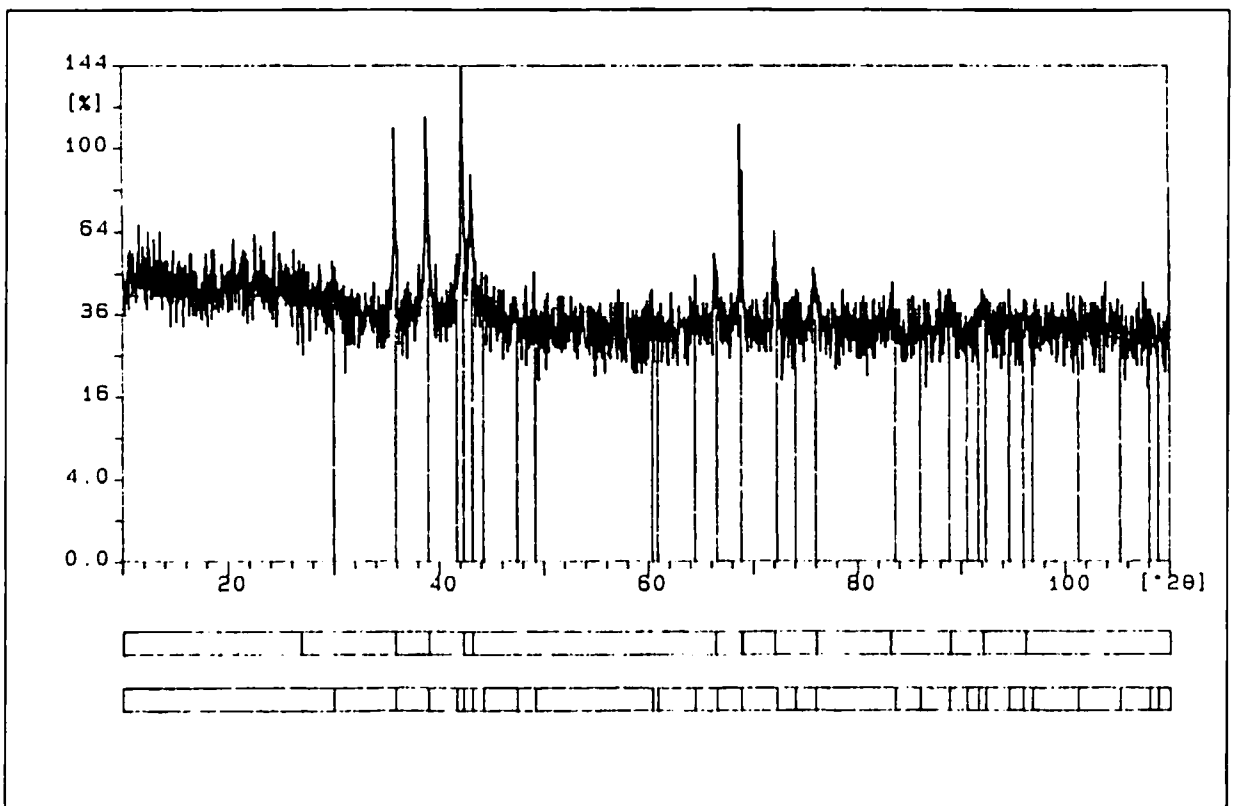


Figura 6-1: Diagrama de Rayos X de polvo de $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$. La fase mencionada es la única presente. Las barras superiores marcan las posiciones angulares de los planos difractantes de la muestra fundida y los inferiores los de la ficha de referencia¹.

Tabla 6-1: Comparación de las intensidades y espaciados obtenidos con los reportados en la ficha cristalográfica de la referencia¹.

Valores Medidos			Valores de Referencia		
2θ	d (Å)	I	d (Å)	hkl	I
35,80	2,508	100	2,504	110	41
38,98	2,310	83	2,311	103	80
42,25	2,139	135	2,137	112	100
43,12	2,098	42	2,096	201	76
66,33	1,409	20	1,4053	213	33
68,76	1,365	106	1,3635	302	27
72,01	1,311	30	1,3072	205	28
76,01	1,252	15	1,2518	220	22
83,11	1,162	4	1,1518	206	12
88,90	1,101	6	1,1007	313	13
92,06	1,071	4	1,0743	401	7
96,12	1,036	6	1,0371	314	2
113,16	0,924	4			
116,36	0,907	23			

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla anterior y de la comparación de los mismos con la ficha cristalográfica, la única fase detectada en la muestra fundida es la fase de Laves hexagonal C14.

Se utilizaron técnicas de WDS para medir los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la muestra fundida. Los valores obtenidos fueron del orden de los esperados: %at Fe = 40, %at Cr = 27, %at Zr = 33, %at O = 0.

6.2. Caracterización del $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$ oxidado

6.2.1. Observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido

Una vez comprobado que la composición de la probeta fundida correspondía a la fase de Laves C14, se la oxidó en horno abierto a 650°C , temperatura a la cual se había oxidado el Zry- 4 en las etapas anteriores de este trabajo, durante 16, 24 y 48 horas, para obtener así capas de óxido de diferente espesor.

Finalizado el tratamiento de oxidación, las probetas fueron cortadas en forma transversal y pulidas con papeles abrasivos diamantados de hasta $0.5\ \mu\text{m}$, para distinguir la zona oxidada de la que no lo fue. Las Figuras 6-2 y 6-3 muestran micrografías ópticas donde puede observarse la capa de óxido exterior. En la zona no oxidada se distinguen un gran número de fisuras debidas a la gran fragilidad que caracteriza a las fases de Laves. Al igual que lo observado en el crecimiento de la capa de óxido de Zry- 4 (sección 4.1), la interfase metal - óxido es ondulada.



Figura 6-2: Micrografía óptica de un corte transversal de la probeta oxidada durante 16 horas. La capa externa corresponde al óxido. Magnificación: $\times 100$.

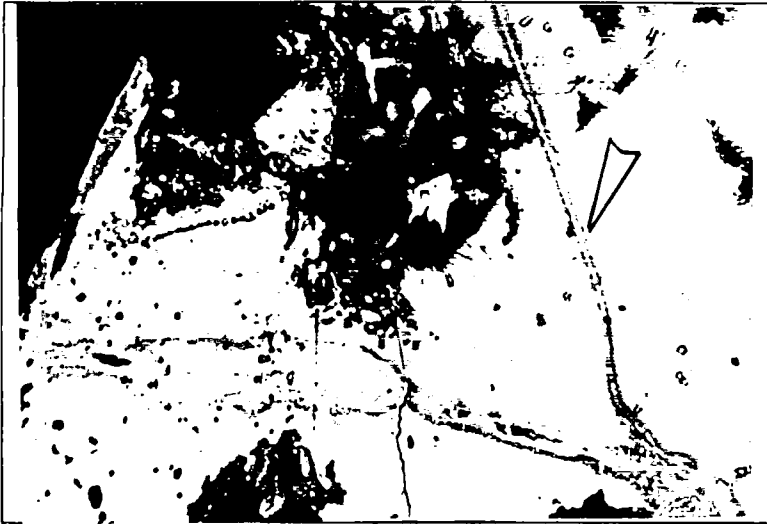


Figura 6-3: Micrografía óptica de la probeta oxidada durante 16 horas. Nótese que alrededor de la fisura creció una capa de óxido. Magnificación x 500.

Luego, las probetas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido. En la micrografía de la Figura 6-4 pueden observarse más detalles sobre las fisuras que presenta la zona no oxidada, del mismo modo que también se evidencian pequeñas fisuras que rodean la capa de óxido.



Figura 6-4: Micrografía electrónica de la probeta oxidada durante 24 horas. El espesor del óxido es de $30\ \mu\text{m}$ aproximadamente. Se observan pequeñas fisuras que en algunas zonas rodean la capa exterior de óxido. Escala $10\ \mu\text{m}$.

6.2.2. Técnicas de EDS y WDS

El microanálisis cualitativo EDS realizado en diferentes puntos de la muestra, mostró diferentes composiciones en la zona oxidada y la zona no oxidada. Comparando dos espectros, uno de ellos tomado en un punto sobre la capa de óxido y otro alejado de la misma se observó que la cantidad de hierro detectado sobre la capa de óxido era mayor que en la zona no oxidada. Con el circonio ocurre lo contrario: disminuye en la zona oxidada. La cantidad de cromo no presentó variaciones significativas. Es importante tener en cuenta que con el equipamiento disponible no es posible detectar oxígeno.

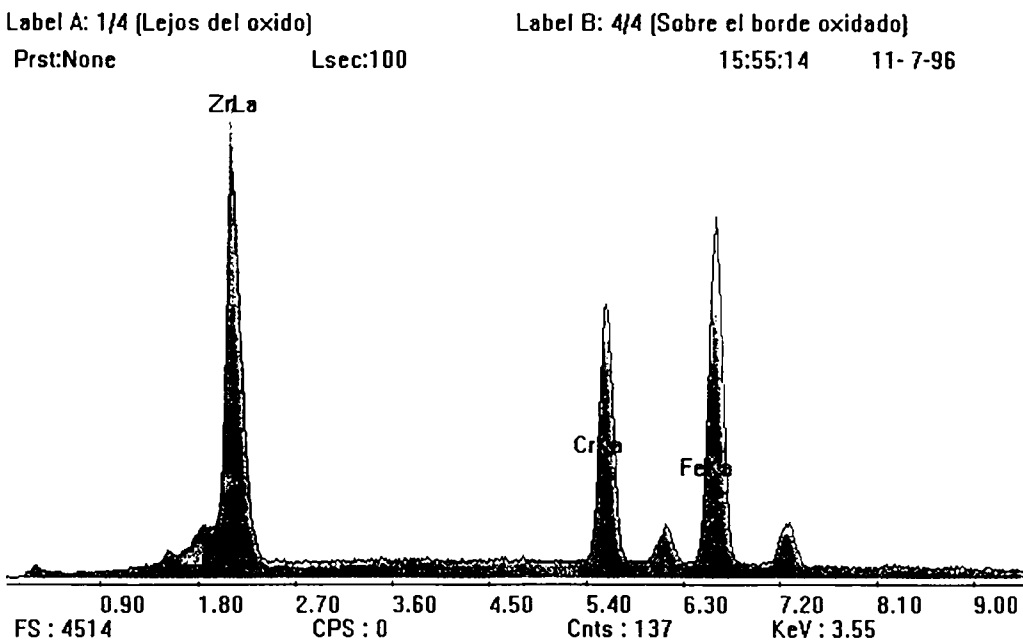


Figura 6-5: Superposición de los espectros EDS obtenidos en dos puntos : uno sobre la zona no oxidada (espectro lleno) y otro sobre la capa de óxido (espectro de líneas). Nótese el cambio de proporción en los elementos presentes: sobre la capa de óxido la cantidad de Fe es mayor y la de Zr menor.

Se realizaron mediciones cuantitativas (WDS) en la microsonda electrónica para profundizar en los cambios de composición que presenta esta aleación durante el proceso de oxidación. Se utilizó el modo integral de medición y el oxígeno fue medido directamente utilizando un patrón de dióxido de silicio (SiO_2). A modo de ejemplo, la Figura 6-6 muestra uno de los barridos (cualitativo) realizado a la muestra oxidada durante 16 horas. Este fue hecho sobre una línea que atraviesa la capa de óxido y llega hasta la zona interior no oxidada. Sobre esta misma línea se realizaron mediciones cuantitativas puntuales de composición separadas entre sí $1\text{ }\mu\text{m}$. El gráfico obtenido se presenta en la Figura 6-7.

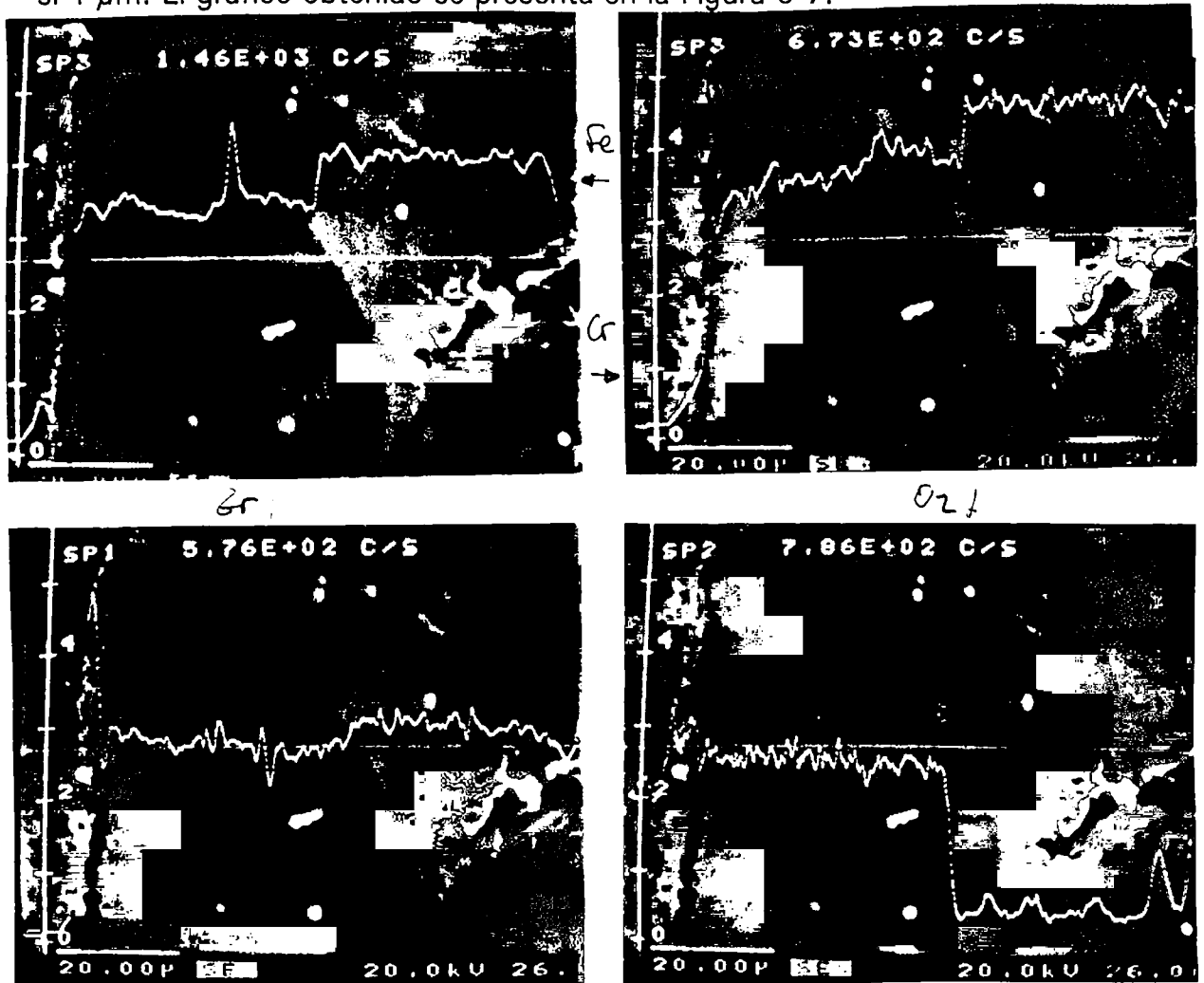


Figura 6-6: Barrido sobre una línea realizado con técnicas de WDS. Nótese los cambios de composición que presenta la zona oxidada respecto de la que no lo está.

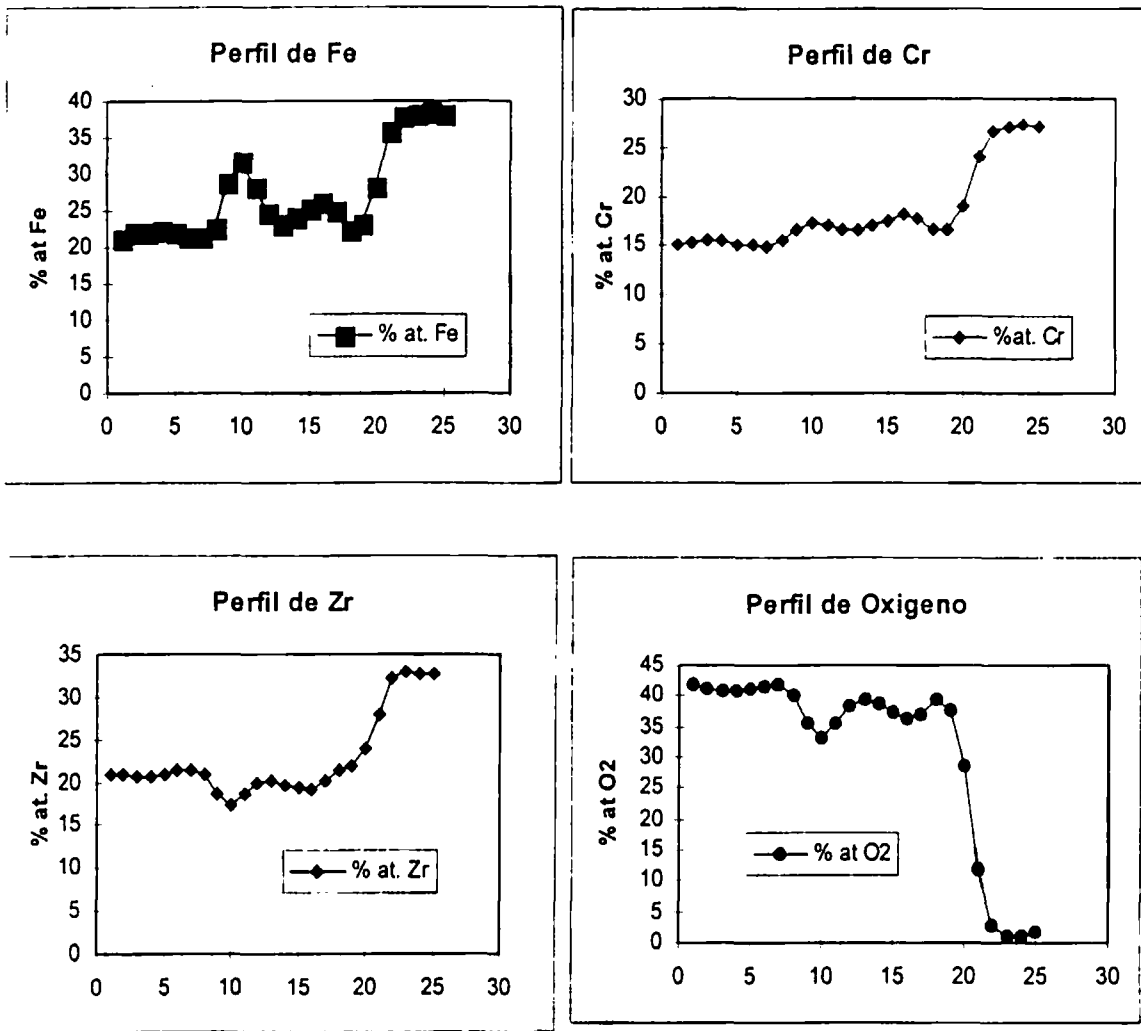


Figura 6-7: Perfil de concentraciones medidas sobre una línea de la capa de óxido. Las mediciones están separadas 1 μm entre sí.

Los gráficos de la Figura 6-7 muestran que el porcentaje atómico de hierro se mantiene cercano al 20% sobre la capa de óxido y rápidamente alcanza el 40% correspondiente a la aleación fundida al cruzar la interfase. Dentro de la capa de óxido existe un punto en el que el porcentaje atómico de hierro es muy diferente al medido en el resto de los puntos: en él es aproximadamente 10% mayor.

El perfil de cromo no muestra ningún punto con composición muy diferente al resto: sobre la capa de óxido el valor medio de la composición es del 15%.

El perfil de circonio presenta un mínimo en el lugar donde el hierro presentó la máxima concentración. El valor medio sobre la capa de óxido es del 20% y al cruzar la interfase alcanza rápidamente la concentración de la muestra fundida (33%).

El perfil de oxígeno presenta un mínimo en el punto donde la concentración de hierro alcanzara el máximo (30%) y no vuelve a alcanzar el valor medido en aquellos puntos cercanos a la superficie exterior (40%). Finalmente, cae abruptamente al atravesar la interfase. Es importante señalar, nuevamente que el porcentaje atómico de oxígeno presente es seguramente menor que el valor medido, porque la medición es por exceso.

La presencia de un máximo en la concentración de hierro y un mínimo en las concentraciones de circonio y oxígeno en el mismo punto, sugiere la existencia de una zona enriquecida en hierro.

Nuevamente a modo de ejemplo, en la Tabla 6-2 se presentan los valores graficados en la Figura 6-7. Notar que la zona donde el hierro alcanza su valor máximo se encuentra aproximadamente a $10\ \mu\text{m}$ del borde y que luego de atravesada la interfase, más allá de los $25\ \mu\text{m}$, los valores medidos son los correspondientes a la muestra fundida.

Si al igual que lo realizado en las secciones 5.2 y 5.3 se calcula la composición relativa de hierro y cromo en puntos más alejados de la superficie que aquel donde se alcanza la máxima concentración de Fe, se obtiene como valor más probable 1.40. Este resultado coincide con el hallado en la sección 5.2 al caracterizar los precipitados sin oxidar y muy cercano al de la probeta fundida donde la composición relativa es 1.43.

Tabla 6-2: Concentraciones medidas sobre la línea de la capa de óxido graficada en la figura 6-7.

Dist. a la sup. (μm)	% at. Zr	% at. Cr	% at. Fe	% at. O
1	20,87	15,12	21,25	41,89
2	20,89	15,38	21,92	41,04
3	20,75	15,49	22,04	40,94
4	20,69	15,49	22,21	40,90
5	20,93	15,20	21,99	41,21
6	21,42	15,01	21,51	41,51
7	21,38	14,98	21,35	41,77
8	20,92	15,64	22,74	40,25
9	18,62	16,67	28,85	35,43
10	17,49	17,32	31,80	32,99
11	18,72	17,044	28,32	35,52
12	19,86	16,72	24,75	38,34
13	20,23	16,64	23,24	39,56
14	19,74	17,15	24,08	38,72
15	19,48	17,57	25,27	37,42
16	19,17	18,29	26,17	36,19
17	20,15	17,65	25,09	36,87
18	21,41	16,62	22,47	39,32
19	21,97	16,71	23,24	37,80
20	23,86	19,04	28,28	28,57
21	27,88	24,13	35,92	11,82
22	32,13	26,76	37,88	2,92
23	33,05	27,22	38,33	1,14
24	32,78	27,36	38,62	0,97
25	32,67	27,23	38,25	1,62
35	32,99	27,55	38,92	0,46
55	31,27	26,64	37,28	0,46
95	32,65	27,60	39,72	0,01

La micrografía de la Figura 6-8 muestra el aspecto general de la cara externa del óxido. Como puede verse, su aspecto es rugoso y sobre ella se notan precipitados y huecos dejados por precipitados que se desprendieron de la matriz. El tamaño promedio de los precipitados es de aproximadamente $2\text{-}3\ \mu\text{m}$. Detalles de la microestructura se muestran en las micrografías de las Figuras 6-9 y 6-10.

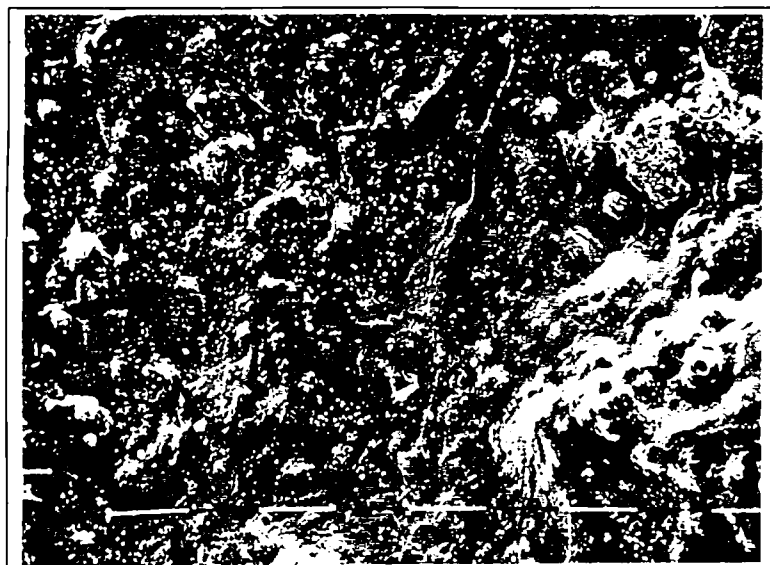


Figura 6-8: Aspecto general de la superficie oxidada. Escala 100 μm .

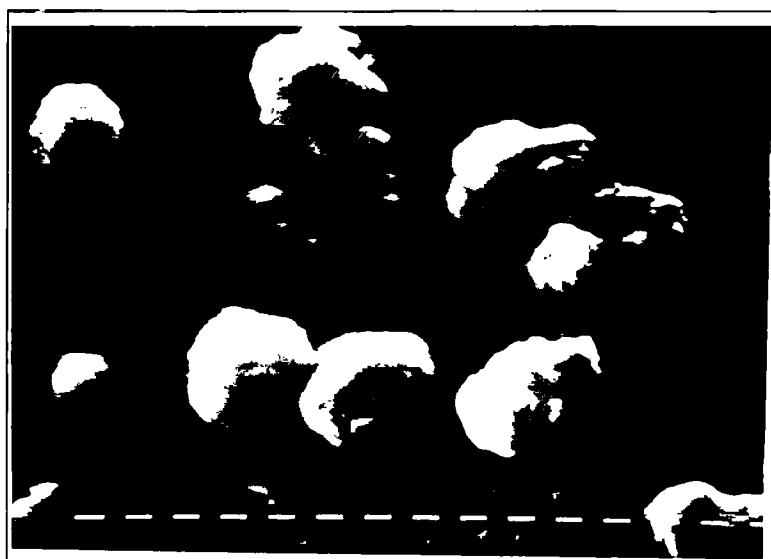


Figura 6-9: Detalle de la micrografía anterior. Nótese el aspecto rugoso de la superficie y la presencia de precipitados. Escala 1 μm .



Figura 6-10: Otro detalle de la superficie oxidada. Nótese los huecos dejados por partículas saltadas. Escala 1 μm .



Mapeo de cromo



Mapeo de hierro



Mapeo de Zr

Micrografía de la zona de mapeo

Figura 6-11: Mapeo cualitativo realizado a la zona que se muestra en la micrografía. Nótese que las partículas son ricas en cromo y no tienen hierro. La distribución de circonio es homogénea y escasa.

El mapeo (EDS) realizado muestra que los precipitados poseen mayor concentración de cromo que la matriz, mientras que la cantidad de circonio no presenta variaciones significativas al comparar la cantidad detectada en las partículas y la matriz.

El microanálisis (WDS) realizado en la microsonda electrónica confirma estos resultados. Se midieron los porcentajes atómicos de Zr, Cr, Fe y O en los

precipitados, en los huecos dejados por éstos al desprenderse y sobre la matriz. La Tabla muestra los resultados obtenidos. Nuevamente, en el análisis de las mediciones hay que tener en cuenta los llamados efectos de superficie (sección 2.4.), especialmente en la medición de las composiciones realizadas en los huecos dejados por los precipitados. Para minimizar estos efectos y establecer un parámetro de comparación, se calculó la relación de composición química de hierro y cromo, tal como se hizo en las secciones 5.2 y 5.3. para la caracterización de precipitados.

Tabla 6-3: Concentraciones de circonio, cromo, hierro y oxígeno medido en la superficie oxidada, precipitados y huecos dejados por éstos al desprenderse.

Mediciones a la superficie oxidada

% at. Zr	% at. Cr	% at. Fe	% at. O	%Fe/ %Cr
1,33	20,66	39,78	38,22	1,93
0,78	20,32	37,24	41,65	1,83
1,73	22,86	38,21	37,18	1,67
0,69	22,14	29,57	47,59	1,34
1,51	21,82	34,53	42,12	1,58
1,35	20,91	41,16	36,53	1,97
1,78	20,21	35,56	42,43	1,76
1,01	24,47	43,12	31,39	1,76
1,03	22,33	39,92	36,72	1,79
1,75	20,78	41,41	36,06	1,99
1,45	22,49	31,06	44,99	1,38
1,09	22,22	35,47	41,21	1,60
4,87	19,98	30,25	44,90	1,51
4,40	19,55	32,26	43,74	1,65
2,91	20,97	34,75	41,36	1,66

Mediciones a los huecos

% at. Zr	% at. Cr	% at. Fe	% at. O	%Fe/ %Cr
24,87	11,15	26,04	8,69	2,34
10,93	9,70	14,43	35,19	1,49
14,37	15,41	43,16	11,34	2,80
43,70	9,79	30,98	6,46	3,16
1,46	23,17	39,63	35,71	1,71
1,544	20,82	44,28	33,40	2,13
10,92	15,79	33,38	39,88	2,11

Mediciones a las partículas

% at. Zr	% at. Cr	% at. Fe	% at. O	%Fe/ %Cr
0,07	27,93	24,63	47,35	0,88
0,61	31,79	10,62	56,96	0,33
0,50	33,03	7,80	58,66	0,24
0,11	31,29	12,46	56,14	0,40
1,21	13,85	18,74	66,19	1,35
0,65	25,73	6,47	67,15	0,25
1,37	27,95	8,28	62,39	0,30
0,27	28,61	9,76	61,35	0,34
0,08	27,22	7,97	64,73	0,29
1,44	30,24	9,51	58,81	0,31
4,45	22,28	4,21	69,05	0,19
4,73	21,67	15,96	57,63	0,74
0,05	28,47	5,38	66,09	0,19
0,34	23,58	11,14	64,92	0,47
0,37	35,46	10,25	53,91	0,29
0,56	28,76	8,97	61,71	0,31
2,33	28,22	18,20	51,24	0,64
1,90	28,75	18,77	50,54	0,65
1,13	30,32	13,93	54,61	0,46
1,60	25,89	13,32	59,16	0,51
2,81	22,62	14,46	60,06	0,64
4,76	22,12	14,50	58,62	0,66
2,06	24,54	19,53	53,86	0,80
2,51	26,30	11,78	59,41	0,45

La comparación de los resultados anteriores se representa en los histogramas de la Figura 6-12. En ellos se representa la distribución y probabilidad acumulada de la relación entre el porcentaje atómico de hierro y cromo. El primer histograma corresponde a los resultados obtenidos en la medición de la matriz. El valor más frecuentemente alcanzado fue de 1.8. En las mediciones realizadas en los huecos, la concentración relativa aumenta en forma significativa (el valor más frecuente alcanzado es 2.5). Esto refleja un aumento en la cantidad de hierro presente al alejarse pocos micrones de la superficie externa. El último histograma reporta las mediciones realizadas en las partículas precipitadas. En ellas se detectó una notable disminución en la concentración relativa de hierro y cromo.

6. Oxidación de la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$

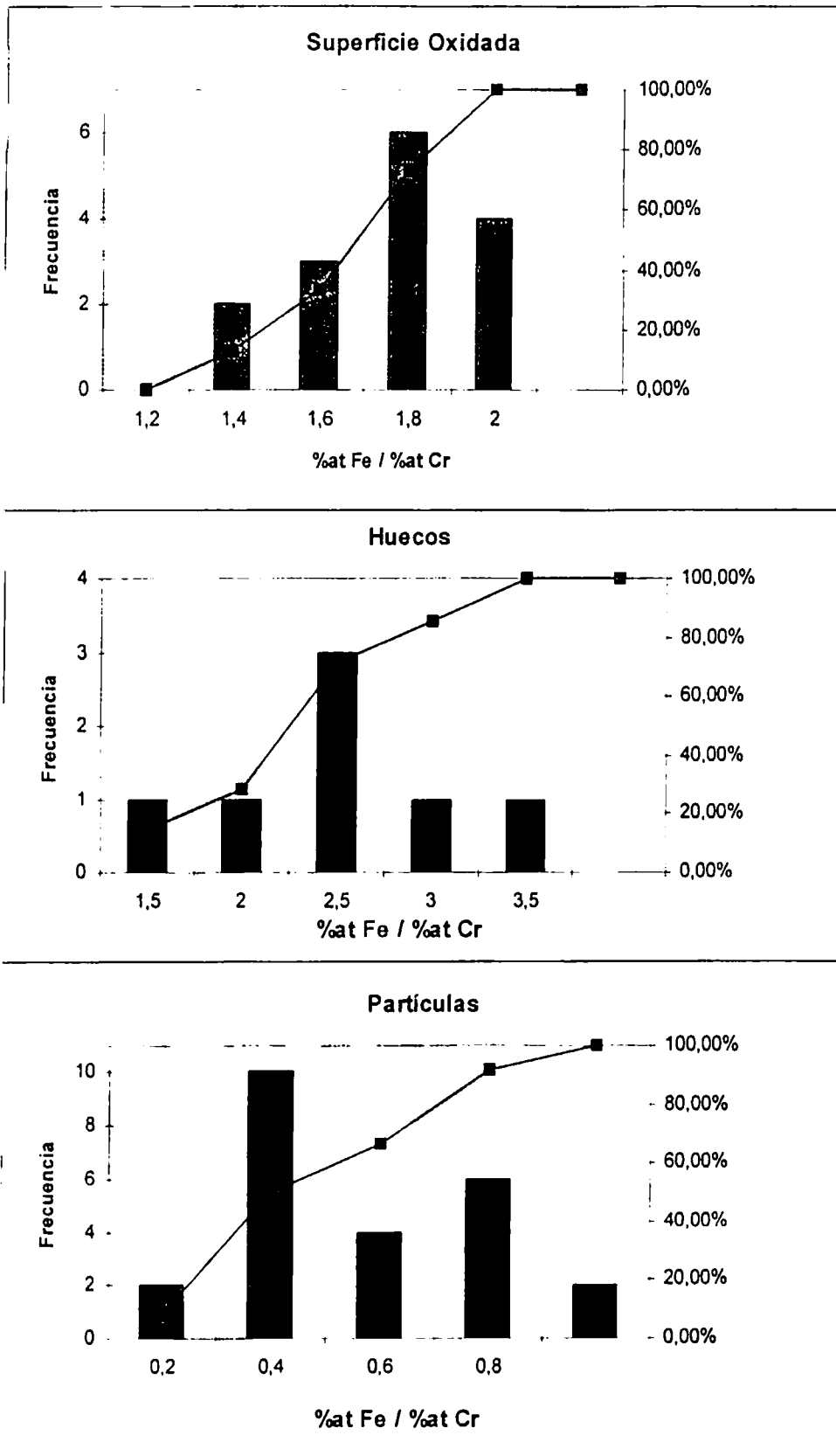


Figura 6-12: Histogramas de distribución y probabilidad acumulada de la relación entre el porcentaje atómico de hierro y cromo presentes sobre la superficie oxidada (matriz), los huecos dejados por los precipitados y precipitados.

6.2.3. Difracción de Rayos- X

Se utilizó la técnica de difracción de Rayos- X para detectar las fases presentes en el óxido. Debido a la dificultad que presentaba obtener suficiente cantidad de polvo por limado de la muestra masiva oxidada, se oxidó polvo de la muestra fundida. La temperatura del tratamiento fue similar a la de oxidación de la muestra masiva, 650 °C y el tiempo del tratamiento térmico, de 20 minutos. La Figura 6-13 muestra el difractograma experimental obtenido.

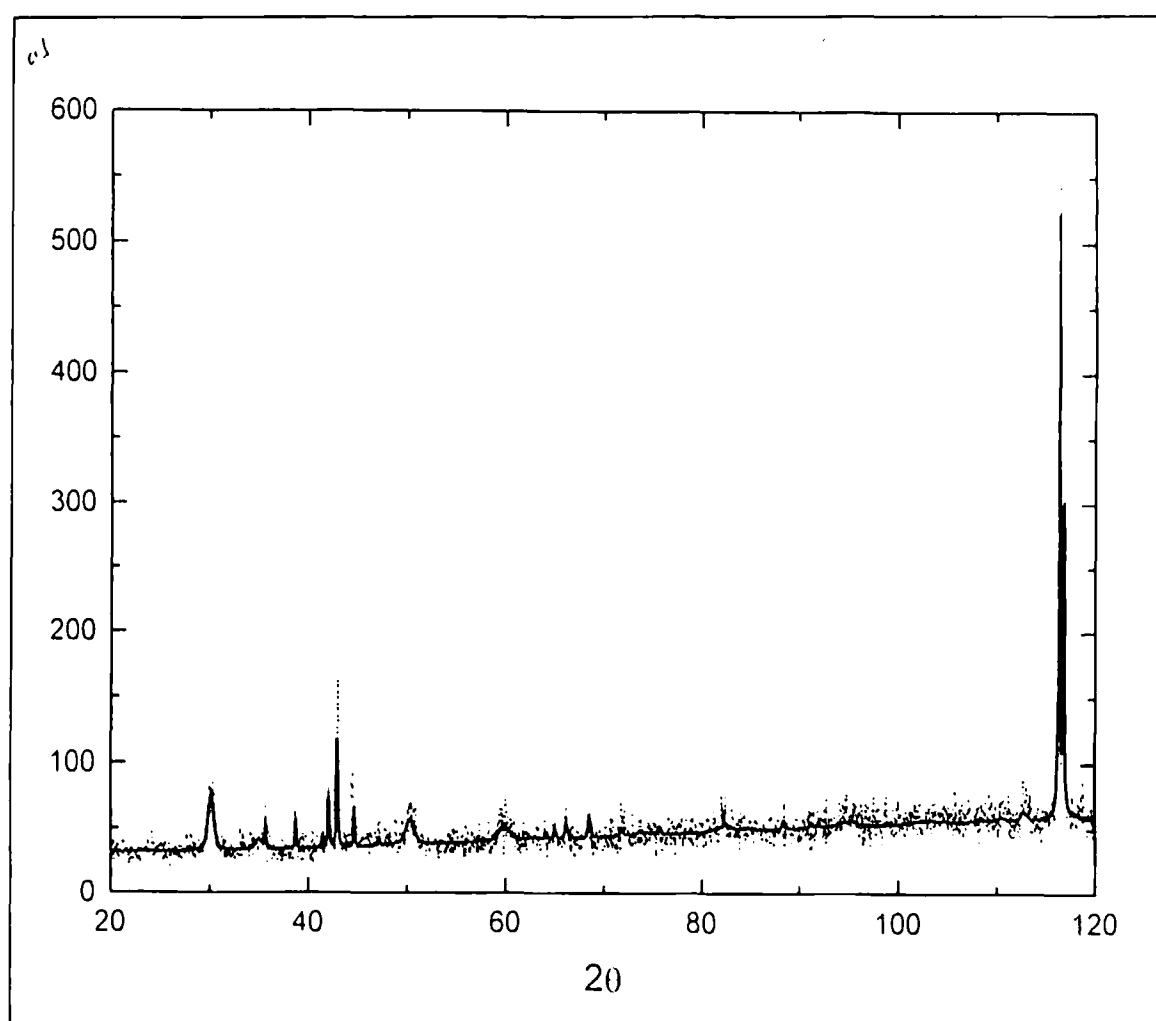


Figura 6-13: Difractograma experimental de polvo oxidado de $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$.

La gran intensidad del pico de hierro ubicado aproximadamente en $2\theta = 116^\circ$ se debe a que una partícula de polvo de mayor tamaño que las restantes se encontraría con orientaciones preferenciales.

La Figura 6-14 muestra el diagrama obtenido con el método de ajuste Rietveld, versión de Lutterotti y Scardi². Dicho programa consta de rutinas de cálculo que permiten simular mediante iteraciones sucesivas el diagrama de difracción de Rayos- X.

Los datos de entrada requeridos por el programa son la estructura cristalina de cada una de las fases presentes, la longitud de onda empleada para obtener el difractograma experimental a ajustar y parámetros relacionados con el instrumental utilizado. Da por resultado las posiciones angulares, intensidades y ancho de los picos de difracción, los índices de Miller correspondientes a cada plano difractante, los parámetros de red y el factor de estructura. Este programa es particularmente útil cuando es necesario identificar más de una fase en una muestra.

La Tabla 6- 5 reporta las posiciones angulares y la intensidad de cada pico de difracción tomado del difractograma experimental y la identificación de cada uno de ellos mediante el programa antes mencionado. Las fases detectadas fueron: hierro en estado metálico, óxido de circonio y la fase de Laves de la probeta fundida. Los parámetros de red obtenidos en el ajuste y los correspondientes tomados de las tablas cristalográficas se listan a continuación (Tabla 6- 4).

Tabla 6-4: Parámetros de red obtenidos con el programa Rietveld y los correspondientes de tablas cristalográficas.

	Ajustado	Referencia
$\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$	$a = 5.007 \text{ \AA}$	$a = 5.0069 \text{ \AA}$
(Sistema hexagonal)	$c = 8.210 \text{ \AA}$	$c = 8.1930 \text{ \AA}$
Fe (sistema cúbico)	$a = 2.866 \text{ \AA}$	$a = 2.8664 \text{ \AA}$
ZrO_2 (sistema cúbico)	$a = 5.099 \text{ \AA}$	$a = 5.0900 \text{ \AA}$

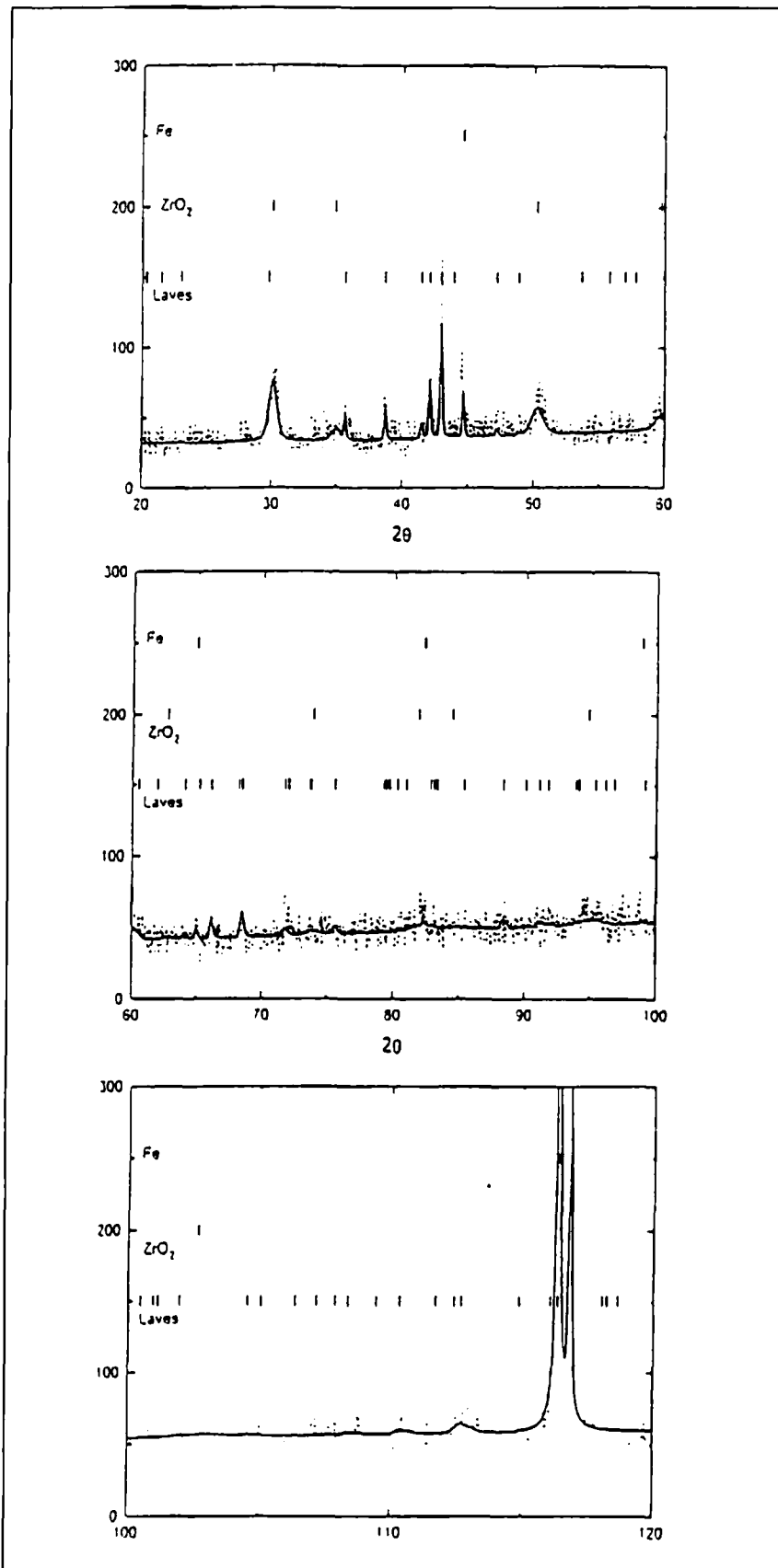


Figura 6-14: Difractograma experimental (líneas punteadas) y difractograma simulado con el programa Rietveld (línea llena). Las barras verticales indican la posición de los picos ajustados.

Tabla 6-5: Posiciones angulares e intensidades obtenidas del difractograma experimental e identificación de los planos difractantes obtenidos con el programa Rietveld.

Experimental Ajustado: índices de Miller
de las fases detectadas

2 θ	I	$\text{Zr}(\text{Cr,Fe})_2$	ZrO_2	Fe
30,365	31		1 1 1	
35,620	10		0 0 2	
38,685	25	1 1 0		
42,035	38	1 1 2		
42,910	96	0 2 1		
44,445	45			0 1 1
48,820	19	0 1 4		
50,140	16		0 2 2	
59,910	3		1 1 3	
68,425	14	0 0 6		
71,920	14	0 2 5		
82,215	10			1 1 2
99,950	13	0 4 3		
110,785	12	2 3 3		
112,935	14	2 2 6		
116,355	493			0 1 3
116,835	216		0 4 4	

6.2.4. Espectroscopía Mössbauer

Con el objeto de corroborar la presencia de hierro metálico en el polvo oxidado se utilizó como técnica complementaria, la espectroscopía Mössbauer. Esta técnica tiene la ventaja de caracterizar todas las especies de hierro presentes en un volumen grande, del orden de 1 a 10 mm². En particular, permite estudiar agregados muy pequeños (nanoscópicos) tales como átomos individuales o aglomerados y puede dar información sobre el estado químico de los átomos de hierro presentes. Esta técnica también permite determinar la fracción en volumen de las distintas fases precipitadas³.

El espectro Mössbauer de la Figura 6- 15 fue obtenido por geometría de transmisión con fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, tomados a temperatura ambiente. El espectro fue ajustado por cuadrados mínimos empleando formas de líneas Lorentzianas puras. Las fracciones en volumen halladas son:

Hematita (Fe_2O_3): 37%

Laves ($\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$): 37%

Fe- α : 13%

No identificado: 13%

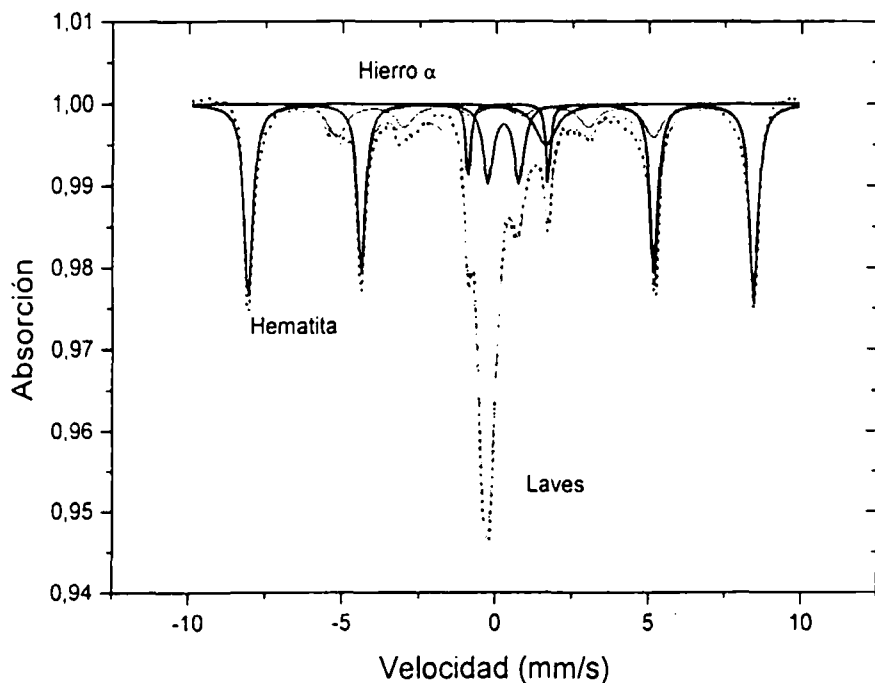


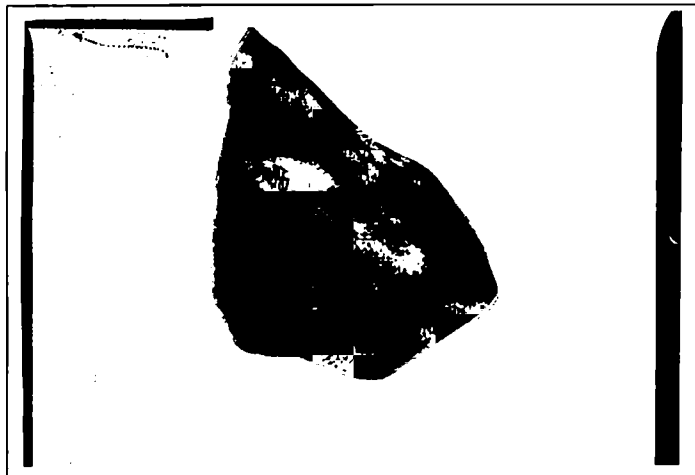
Figura 6-15: Espectro Mössbauer. Con esta técnica se detectó la presencia de Fe- α , hematita y la fase de Laves de la muestra fundida.

Esta taréa fue realizada en el Grupo de Espectroscopía Mössbauer a cargo de la Dra. Celia Saragovi, Departamento de Física, División Física del Sólido, Tandár, C.A.C.

6.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

Como fuera mencionado en el capítulo 3, partículas de polvo obtenido por limado de la aleación $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$ sin tratamiento térmico, fueron oxidadas y observadas en el microscopio electrónico de transmisión Philips Em 300 disponible en el laboratorio. Para tal efecto fue necesario moler nuevamente el polvo oxidado utilizando un mortero de ágata, disolver las partículas en alcohol etílico y con una pipeta depositarlas sobre una película de grafito evaporada sobre grillas de cobre. Este procedimiento permitió la observación de partículas oxidadas y no oxidadas.

La Figura 6- 16 muestra una imagen de campo claro típica de una partícula no oxidada. El diagrama de difracción correspondiente y el esquema aclaratorio es el de la Figura 6- 17. En la Figura 6- 18 se muestra el diagrama de difracción reducido de manera de hacer visibles la mayor cantidad de haces difractados.



*Figura 6-16: Micrografía correspondiente a una partícula no oxidada.
Magnificación: x58400.*

El diagrama de difracción fue indexado considerando una estructura hexagonal, aunque se evidencian reflexiones provenientes de una estructura de tipo cúbica centrada en las caras. Este efecto se debe a la presencia de las llamadas estructuras de *politipos*⁴. El *polimorfismo* explica la posibilidad de que un compuesto químico a una composición química determinada, presente dos estructuras cristalinas. Ocurre cuando diferentes modificaciones a la estructura

hacen que dos dimensiones de la celda unitaria sean las mismas mientras que la tercera varía como un múltiplo de la unidad común. Se presenta en estructuras compactas y pueden considerarse como constituídas por capas de estructuras paralelas entre si en intervalos constantes. Un gran número de factores pueden llevar a la ocurrencia de este efecto: temperatura y rango de cristalización, presencia de impurezas y dislocaciones, vibraciones térmicas de la estructura y tensiones. Numerosas teorías se han desarrollado para explicar este efecto, pero aún las más complejas contemplan solo uno de los factores mencionados y no pueden explicar todos los efectos observados. La presencia de estructuras de politipos en los precipitados de las aleaciones de circonio fueron informadas por Northwood y col.^{4, 5}, quienes observaron que capas de $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ con estructura hexagonal y cúbica crecen alternadamente. En este caso particular se atribuye la presencia de politipos a las tensiones introducidas en la preparación de la muestra.

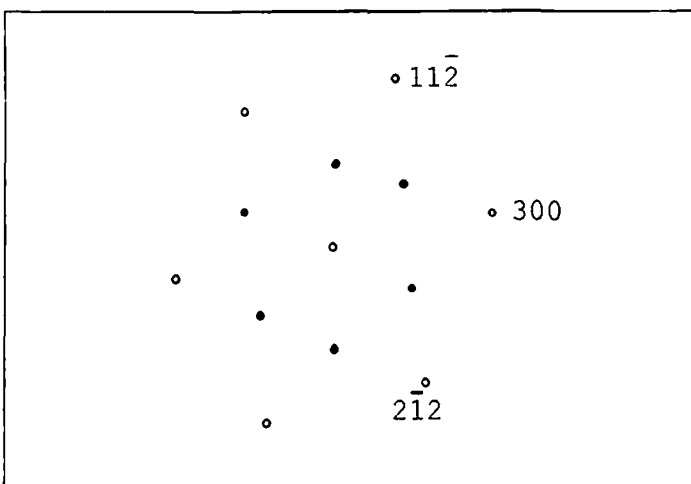
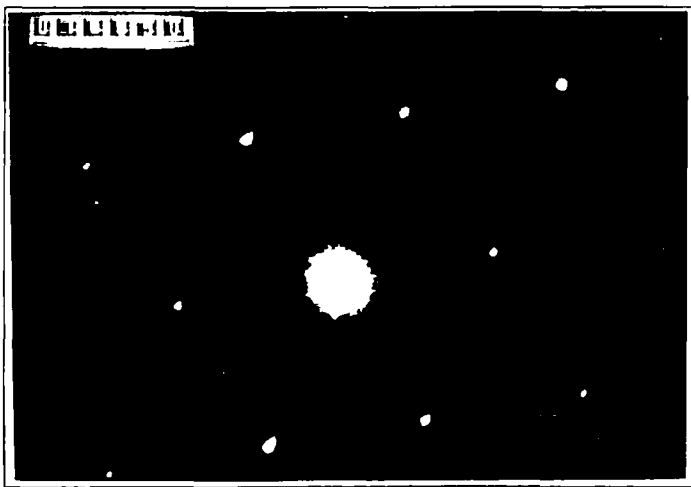


Figura 6-17: Diagrama de difracción y esquema aclaratorio de la partícula de la micrografía 6-16.

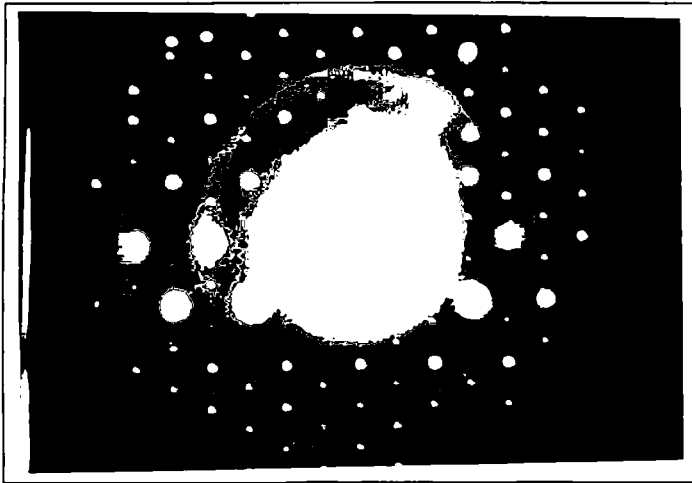


Figura 6-18: Diagrama de difracción reducido. La mayor cantidad de haces difractados con diferentes intensidades, hace más visible el efecto de estructura poliforme.

La Figura 6- 19 muestra una imagen de campo claro típica de una partícula oxidada. En ella se observan zonas de contrastes muy diferentes, principalmente cerca a los bordes. Esto se corresponde con lo publicado por Pêcheur y col.⁷, quienes afirman que en una primera etapa del proceso de oxidación de los precipitados de Zry- 4, cuya composición más frecuente es la aquí oxidada, el circonio que compone el precipitado se combina con el oxígeno y el hierro es reyectado hacia la interfase precipitado oxidado- matriz (Ver Capítulo 5). Este efecto queda confirmado al observar la presencia de reflexiones de hierro metálico en el diagrama de difracción de la partícula.

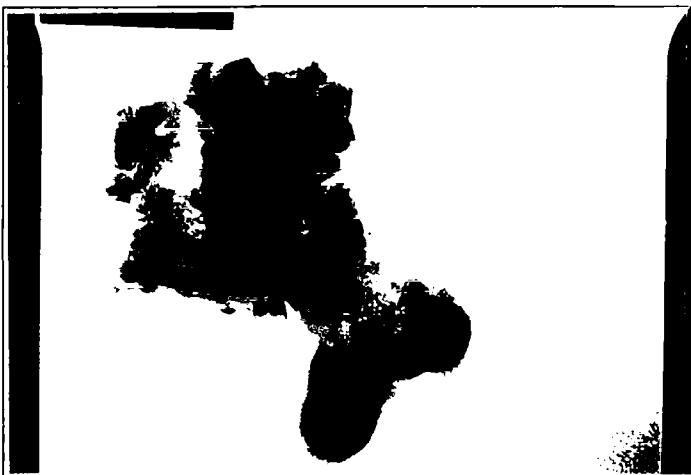


Figura 6-19: Micrografía de una partícula oxidada. Nótese la presencia de zonas con mayor contraste. Allí se ha acumulado el hierro segregado. Magnificación: x58400.

El diagrama de difracción y el esquema aclaratorio de la Figura 6- 20 muestran la presencia de reflexiones de hierro metálico en un corte $(\bar{1}13)$ del espacio recíproco, además de las reflexiones del óxido de circonio. La Figura 6- 21 muestra la imagen de campo oscuro de la zona segregada por hierro obtenida en la reflexión (220) del esquema anterior.

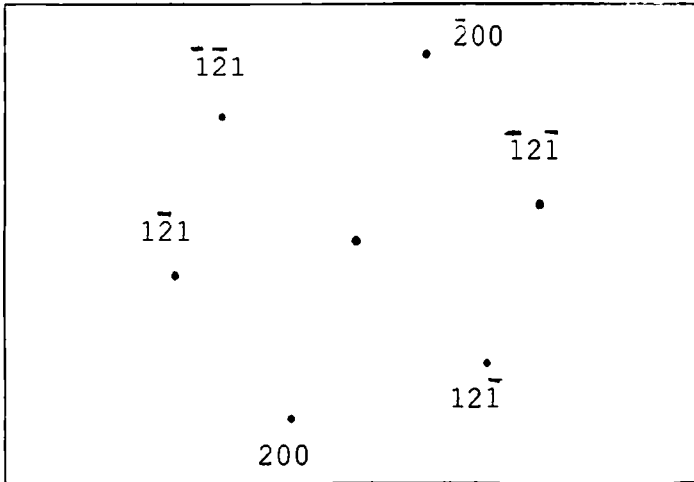
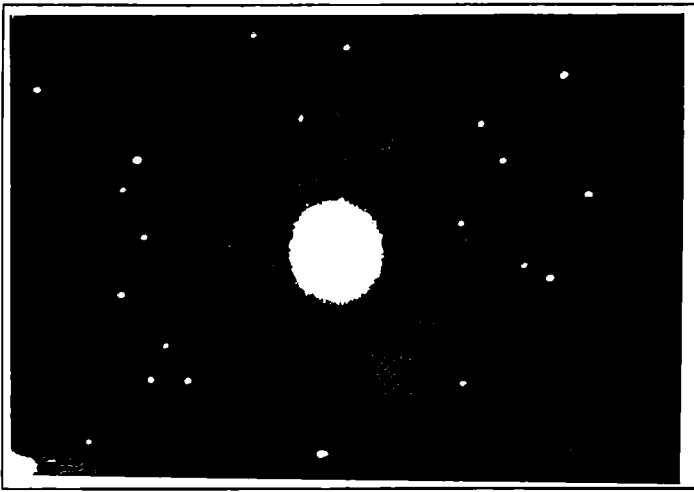


Figura 6-20: Diagrama de difracción y esquema aclaratorio donde se destacan las reflexiones de hierro metálico en un corte $(\bar{1}13)$ del espacio recíproco de la partícula de la micrografía 6-19.



Figura 6-21: Imagen de campo oscuro de la zona segregada por hierro obtenida en la reflexión (220) del esquema anterior .

El efecto de segregación de hierro fue observado en varias partículas oxidadas. La Figura 6- 22 muestra una micrografía de otra partícula oxidada. En ella también se aprecian zonas de mayor contraste que corresponden a segregaciones de hierro metálico. El diagrama de difracción con su correspondiente esquema aclaratorio se muestran en la Figura 6- 23. El mismo corresponde a un corte (012) del espacio recíproco de la zona enriquecida en hierro. La imagen de campo oscuro fue obtenida con la $(12\bar{1})$ del esquema anterior.



Figura 6-22: Imagen de campo claro de una partícula oxidada. Nuevamente se destaca la zona de reyección de hierro. Magnificación: x58400.

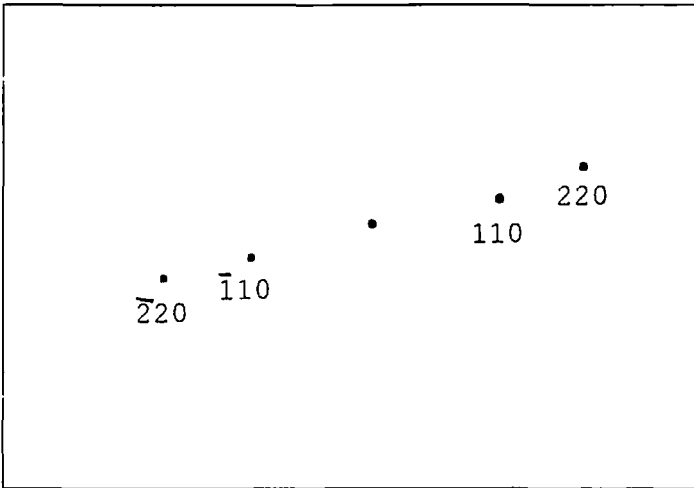
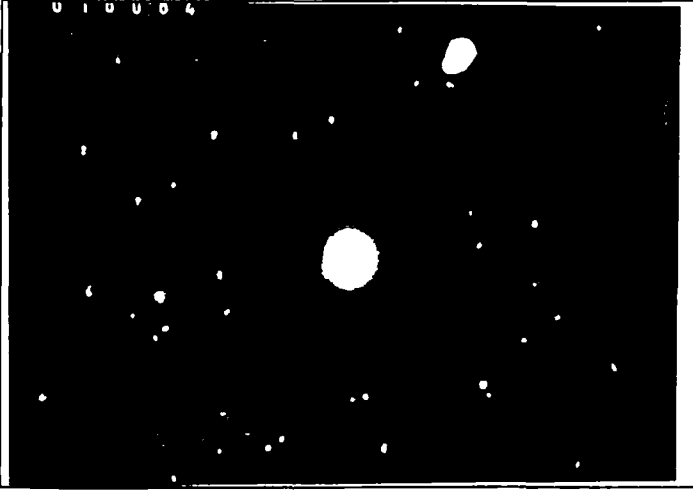


Figura 6-23: Diagrama de difracción y esquema aclaratorio donde se destacan las reflexiones de hierro metálico en un corte (012) del espacio recíproco de la partícula de la micrografía 6-22.



Figura 6-24: Imagen de campo oscuro de la zona donde se ha acumulado el hierro segregado obtenida en la reflexión del esquema anterior ($12\bar{1}$).

Discusión

Teniendo en cuenta los resultados expuestos anteriormente, puede afirmarse que la oxidación de la aleación $\text{Zr}(\text{Cr,Fe})_2$ trae aparejado un proceso de oxidación selectivo de cada uno de los elementos que la componen.

Los resultados de las experiencias de difracción de Rayos- X indicaron como fases presentes la fase de Laves C14 de la muestra fundida, hierro en estado metálico y óxido de circonio. La presencia de $\text{Fe-}\alpha$ fue confirmada mediante técnicas de espectroscopía Mössbauer y por la presencia de los spots correspondientes al hierro en el diagrama de difracción de electrones obtenido en el microscopio electrónico de transmisión. Las diferentes concentraciones relativas de hierro y cromo detectadas al realizar mapeo EDS y mediciones utilizando técnicas de WDS a la matriz, precipitados y huecos, durante la caracterización de la superficie exterior de la probeta oxidada reflejan los cambios de composición producidos durante el proceso de oxidación.

Un corte isotérmico del diagrama de Ellingham indica que de los elementos constituyentes de la aleación $\text{Zr}(\text{Cr,Fe})_2$, el Zr será el primero en oxidarse, seguido por el Cr y finalmente por el Fe.

Cuando la capa de óxido no presenta defectos superficiales ni fisuras, el potencial de oxígeno proveniente del exterior produce los efectos esquematizados en las Figura 6- 25.

Mecanismo de oxidación

Considerando los resultados expuestos, se propone un posible mecanismo para el proceso de oxidación. Al comenzar el proceso de oxidación el Zr forma $\text{Zr}_x\text{O}_{2-x}$. Los otros elementos aleantes, Cr y Fe, permanecen en estado metálico hasta que el potencial de oxígeno, dentro del $\text{Zr}_x\text{O}_{2-x}$ aumenta lo suficiente para

permitir la oxidación del Cr. La oxidación de este elemento comienza por la disolución dentro de la capa de $\text{Zr}_x\text{O}_{2-x}$ y luego migra hacia la superficie donde precipita.

A medida que el proceso de oxidación sigue avanzando, el potencial de oxígeno dentro del $\text{Zr}_x\text{O}_{2-x}$ aumenta hasta que permite la disolución del hierro del $\text{Zr}(\text{Cr,Fe})_2$ dentro del $\text{Zr}_x\text{O}_{2-x}$. El hierro segregado no difunde hacia el exterior de la muestra, donde se detectó mayor cantidad de Cr, sino hacia una zona cercana a la superficie exterior de la probeta.

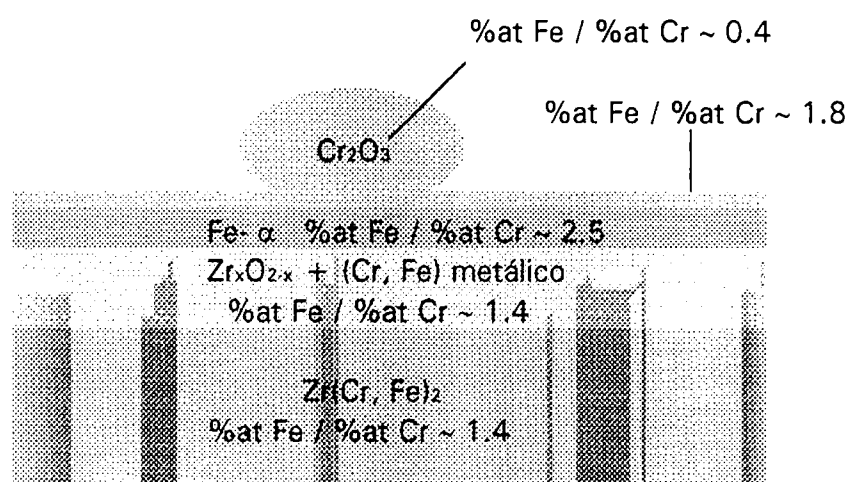


Figura 6-25: Esquema de los cambios de composición de la fase de Laves $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_2$ durante el proceso de oxidación.

Las concentraciones relativas de hierro y cromo calculadas a partir de las mediciones en la microsonda electrónica (WDS), son consistentes con el modelo propuesto. En este punto, cabe recordar que el mínimo volumen de detección del instrumento es del orden del micrón cúbico, con lo cual si la capa de óxido de cromo sobre la superficie mide pocos nanómetros, tal como fuera reportado por Hatano y Sugisaki⁶, la cantidad de hierro detectada sobre la superficie exterior es mayor a la real, pues en realidad se está detectando hierro de la capa interior.

Si bien no se encontraron en la bibliografía referencias sobre la oxidación de esta aleación, la detección de hierro metálico ya había sido publicada por Pêcheur y col.⁷, Iltis y col.⁸ y Garzarolli y col.⁹ quienes, como yo se citó en el capítulo 5, caracterizaron precipitados de Zr_3Fe luego de un proceso de oxidación en vapor de agua utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión. Por otro lado, Cox y Ploc¹⁰ reportaron que oxidando el intermetálico Zr_3Fe , la oxidación del hierro es precedida por la del Zr y la segregación de Fe. Ellos no encontraron evidencias de Fe oxidado, tal vez porque existe cierta solubilidad del Zr_3Fe dentro del ZrO_2 ¹¹ o porque el tiempo del ensayo no fue suficiente para la oxidación del hierro.

Los diagramas de difracción de las partículas no oxidadas presentaron las características de una estructura de politipos. La presencia de este tipo de estructuras en los precipitados de las aleaciones de circonio fueron informadas por Northwood y col.^{4, 5}, donde crecen alternadamente capas de $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ con estructura hexagonal y cúbica. Para confirmar la coexistencia de estas dos fases es necesario utilizar las técnicas de campo oscuro denominadas *2 1/2 dimensionales*¹², pues las técnicas convencionales de campo oscuro no permiten la separación de las dos estructuras dado que las manchas de difracción correspondientes son muy cercanas.

En la indexación de los diagramas de difracción de las partículas oxidadas se detectaron claramente reflexiones provenientes de hierro metálico y no se detectaron reflexiones correspondientes al cromo metálico. Esto indicaría que no hay disolución ni reyección de Cr, es decir, podría asumirse que está oxidado como Cr_2O_3 , pues la aparición de precipitados de Cr_2O_3 sobre una matriz de Zr al oxidar ZrCr_2 ya fue reportado por Gelas y col.¹³. La razón por la cual no se evidencian reflexiones de Cr_2O_3 podría ser la superposición de estos con las reflexiones del ZrO_2 .

Referencias

- ¹ JCPDS- International centre for diffraction data, 160, Park Lane, Swarthmore, PA. 19081- 2389. USA. 1995.
- ² L.Lutterotti y P.Scardi, J.Appl.Cryst. 25(1992)459.
- ³ J.A.Sawicki, J.Nucl.Mater. 228(1996)238.
- ⁴ X.M.Burany y D.O.Northwood, J. Less Common Met. 170(1991)27.
- ⁵ X.Y.Meng y D.O.Northwood, J.Nucl.Mater. 137(1986)217.
- ⁶ Y.Hatano y M.Sugisaki, J.Nucl. Sci. Technol. 34(1997)264.
- ⁷ D.Pecheur, F.Lefevre, A.T.Motta, C.Lenaiguan y J.F.Wadier, J.Nucl.Mat. 189(1992)318.
- ⁸ X.Iltis, F.Lefevre y C.Lemagnian, J.Nucl.Mater. 224(1985)109.
- ⁹ F.Garzarolli, H.Seidel, R.Tricot y J.P.Gross, Zirconium in the nuclear industry, 9th International Symposium, 5-8 November 1990, Kobe, Japan.
- ¹⁰ R.A.Ploc y B.Cox, Workshop on second phase particles and matrix properties in Zry. Eelangen, Germany, July 1985.
- ¹¹ R.W. Wilhelm Jr. y D.S.Howarth, Ceram. Bull. 58(1979)228.
- ¹² R.A.Versaci y M. Ipohorski, CNEA Nt 5/78 (1978).
- ¹³ B.De Gelas, G.Beranger y P.Lacomb. J.Nucl. Mater. 28(1968)185.

7. Conclusiones generales y sugerencias para futuros trabajos

En los capítulos precedentes se han descrito e interpretado las observaciones experimentales realizadas. Si bien cada uno de los resultados ha sido detallado en el capítulo correspondiente, es conveniente efectuar una revisión integral a fin de tener una visión de conjunto del trabajo realizado, así como de las principales conclusiones y de las futuras líneas de investigación que surgirían del mismo.

Conclusiones

- La ganancia de peso en función del tiempo en un proceso de oxidación en aire (horno abierto), tiene una etapa de pre- transición, donde es descrita por una ecuación cuadrática, y otra de post- transición, donde el crecimiento del óxido queda descrito por una recta. La constante de reacción obtenida en el presente trabajo para la etapa de post- transición, permite extrapolar los datos publicados por Suzuki y col.
- En todas las probetas examinadas la superficie externa es plana y la interfase metal- óxido es ondulante.
- La diferencia de contraste observada utilizando técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión, demuestra que en las primeras etapas de formación el óxido no crece de la misma forma en todos los granos.

- Los tratamientos térmicos empleados para aumentar el tamaño de los precipitados presentes en el Zry- 4, no cambian la relación de composición química hierro- cromo ($\%atFe / \% atCr \approx 1.4$).

- En las probetas oxidadas, los precipitados presentan características diferentes de acuerdo a la zona en las que estén ubicadas:

- Los precipitados de la zona no oxidada poseen la misma composición metálica que los de las probetas que no fueron sometidas a este tratamiento.

- Los ubicados sobre la cara de óxido no muestran tampoco, cambios en su composición.

- Los precipitados hallados dentro de la capa de óxido, no evidencian hierro en su interior ($\%atFe / \%atCr \approx 0$). De este modo se confirma la teoría de que en el proceso de oxidación los precipitados reyectan hierro hacia la interfase precipitado oxidado- matriz metálica oxidada.

- La oxidación de la aleación $Zr(Cr, Fe)_2$, trae aparejado un proceso de oxidación selectivo de cada uno de los elementos que la componen: este hecho fue comprobado por la detección de Fe- α y de óxido de circonio.

- Se propone un posible modelo para describir el proceso de oxidación: al comenzar el proceso de oxidación el Zr forma Zr_xO_{2-x} . Los otros elementos aleantes, Cr y Fe, permanecen en estado metálico hasta que el potencial de oxígeno dentro del Zr_xO_{2-x} aumenta lo suficiente para permitir la oxidación del Cr. La oxidación de este elemento comienza por la disolución dentro de la capa de Zr_xO_{2-x} y luego migra hacia la superficie donde precipita.

A medida que el proceso de oxidación sigue avanzando, el potencial de oxígeno dentro del Zr_xO_{2-x} aumenta hasta que permite la disolución del hierro del $Zr(Cr,Fe)_2$ dentro del Zr_xO_{2-x} . El hierro segregado no difunde hacia el exterior de la muestra, donde se detectó mayor cantidad de Cr, sino hacia una zona cercana a la superficie exterior de la probeta.

- Los diagramas de difracción de electrones obtenidos de las partículas de $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.6})_2$ no oxidadas, presentaron las características de una estructura de politipos.

Propuestas para futuros trabajos

En futuros trabajos, sería importante estudiar:

- La redistribución de Fe en la matriz de circonio oxidado, luego del proceso de oxidación de los precipitados. Para esto se necesitaría emplear técnicas de microscopía electrónica de transmisión analítica, recientemente disponibles en nuestro laboratorio con la llegada del microscopio Philips CM200 que tiene adosado un analizador dispersivo en energías EDAX DX 4.
- Ampliar el rango de validez del modelo de oxidación selectiva propuesto para la aleación $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.6})_2$, a todas las concentraciones relativas de Fe y Cr, que presenta la fase de Laves $Zr(Cr_x Fe_{1-x})_2$.
- El estudio de la estructura de politipos que presentan las partículas de $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.6})_2$ no oxidadas. Para esta tarea sería necesario poner a punto las técnicas de campo oscuro denominadas *2 1/2 dimensional*.

8. Apéndice: Lista de trabajos presentados en congresos y revistas

8.1. Trabajos presentados en congresos nacionales

1. *Análisis estructural de óxidos de Zry-4 crecidos en horno abierto*, presentado en la reunión de la Sociedad Argentina de Materiales, Bahía Blanca, mayo 1994. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.
2. *Determinación de espesores de recubrimientos de óxidos sobre base metálica*, presentado en la reunión de la Sociedad Argentina de Materiales, Bahía Blanca, mayo 1994. Coautores: D.A.Saulino y J.D.Hermida.
3. *Análisis de los precipitados presentes en capas de óxidos crecidos sobre la aleación Zry-4*, presentado en la reunión anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires noviembre 1994. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.
4. *Caracterización microestructural de óxidos mediante microscopía electrónica*, presentado en la 80ª Reunión de la Asociación Física Argentina, Bariloche, octubre de 1995. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.
5. *Oxidación de la fase de Laves $Zr(Cr_{0.4}Fe_{0.6})_2$ en horno abierto*, presentado en la 82ª Reunión de la Asociación Física Argentina, San Luis, septiembre de 1997. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.

8.2. Trabajos presentados en congresos internacionales con referato

1. *TEM and SEM characterization of oxides*, presentado en el 3rd International Congress on Electron Microscopy, Caxambú, Brasil, septiembre de 1995. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.
2. *Caracterización de los precipitados presentes en Zry-4 y en los óxidos crecidos sobre la aleación*, presentado en el Primer Simposio Bilateral Argentino- "Norteamericano sobre Ciencia de materiales, FAUSASMAT '95 Buenos Aires, noviembre de 1995. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.
3. *Characterization of the precipitates in the Zry-4 oxide*, presentado en Micromat 96, realizado en Rio de Janeiro, Brasil, entre el 13 y el 16 de octubre 1996. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.
4. *Characterization of precipitates present in Zry-4 and in the oxide layers grown on the alloy*, presentado en la EUROMAT 96 (conferencia de la Federation of European Materials Societies and ASM International Europe), Conference on Materials and Nuclear Power, 21- 23 October 1996, Bournemouth, United Kingdom. Coautores: R.A.Versaci y M.Ipohorski.

8.3. Trabajos publicados

1. *TEM and SEM characterization of oxides*, Acta Microscopica, Vol.4(B)(1995)51. Coautores: M.Ipohorski y R.A.Versaci.
2. *Caracterización de los precipitados de Zry-4 presentes en los óxidos crecidos en la aleación*, Anales de la Asociación química argentina, Vol.84, N°2, Marzo- Abril 1996, pag. 173. (Volumen dedicado al Primer Simposio Bilateral Argentino- Norteamericano sobre Ciencia de materiales, FAUSASMAT '95 Buenos Aires, noviembre de 1995).Coautores: M.Ipohorski y R.A.Versaci.

3. *Characterization of precipitates present in Zry- 4 and in the oxide layers grown on the alloy*, Acta Microscopica, Vol. 5(B)(1996)238. Coautores: M.Ipohorski y R.A.Versaci.
4. *Characterization of precipitates present in Zry- 4 and in the oxide layers grown on the alloy*, proceedings de la EUROMAT 96 (conferencia de la Federation of European Materials Societies and ASM International Europe) Conference on Materials and Nuclear Power, 21- 23 October 1996, Bournemouth, United Kingdom.p.411.Coautores: M.Ipohorski y R.A.Versaci.