

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Estudio con técnicas DRX de la evolución de la textura
cristalina, deformación y tensiones, en procesos de
laminación de tubos de presión de Zr-2.5%Nb ^(*)**

por Lic. Constanza P. Buioli

Directores

**Dr. P. Vizcaíno
Dr. M.A. Vicente Álvarez**

(*) Tesis para optar por el título de Doctora en Ciencia y Tecnología, mención Materiales

República Argentina

2024

*Este trabajo de tesis está dedicado a Leandro
y a cada uno de los animalitos en mi vida.*

*Gracias a ustedes,
su soporte, contención y sabiduría de vida,
soy la persona que hoy en día
se encuentra terminando esta tesis de Doctorado.*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis Directores de Tesis, al Dr. P. Vizcaíno y al Dr. M. A. Vicente Álvarez, por su acompañamiento a lo largo de todas las etapas que implicaron la realización de esta tesis de Doctorado. Gracias a cada uno de ellos por sus aportes y tutoría en cada una de las áreas de su especialidad, gracias por su generosidad en la transmisión de conocimiento y por su tiempo dedicado.

Mi agradecimiento al Instituto Sábato, al Comité Académico, a la Universidad de San Martín y al Departamento de aleaciones de Circonio, que me brindaron la oportunidad de realizar este trabajo de Doctorado. Gracias a todos aquellos colegas y compañeros que contribuyeron positivamente a la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial a mi familia, mis hermanas, mis amigos, mis terapeutas, que me han acompañado a lo largo de este trayecto de mi vida de realización de este Doctorado. Su contención fue un pilar fundamental para seguir trabajando en lo personal y así poder lograr alcanzar esta meta. Muchas gracias a los que me siguen guiando desde otro lado.

Un agradecimiento especial a Leandro y a los animalitos de mi vida, gracias por caminar a mi lado en todas las etapas de realización de este Doctorado, por darme la mano y muchas patas que siempre me hicieron sentir que pertenezco. Ustedes son mi lugar. Gracias Totales!!

INDICE GENERAL

<i>RESUMEN</i>	<i>i</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>ii</i>
<i>INDICE DE SIGLAS</i>	<i>iii</i>
<i>OBJETIVO DE LA TESIS</i>	<i>iv</i>

I. INTRODUCCION

I.1. Materiales interés Nuclear: Aleaciones Zr y Tubos de presión.....	15
I.1.1. Las aleaciones de Zr.....	15
I.1.2. El Tubo de presión como componente estructural.....	17
I.2. Ruta de fabricación y propiedades en servicio.....	19
I.2.1. Microestructura del tubo de presión.....	21
I.3. Procesos de deformación. Laminación y Tratamiento de Autoclave.....	23
I.4. El Tubo de presión como material policristalino: Textura Cristalográfica, Densidad de defectos y Tensiones como función de la orientación.....	28
I.4.1. Textura cristalográfica.....	28
I.4.2. Densidad de dislocaciones.....	29
I.4.3. Tensiones residuales.....	31
I.4.4. Caracterización de las variables dependientes de la orientación en Trabajos previos.....	32
I.5. Motivación de la tesis.....	33
I.6. Metodología y organización de la tesis.....	34

II. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE MATERIAL DE TUBO DE PRESION

II.1. Material de estudio y condiciones de proceso de deformación plástica.....	35
II.2. Confección de especímenes.....	35
II.3. Micrografías SEM.....	36
II.4. Microdureza Vickers.....	39

III. TENSIONES INTER-GRANULARES Y DENSIDAD DE DEFECTOS COMO FUNCION DE LA ORIENTACION

III.1. Introducción de ODF, SODF, DD_ODF: ¿Qué son?.....	41
III.1.1. Función distribución de orientaciones (ODF).....	41
III.1.2. Función distribución de orientación de tensiones (SODF).....	43
III.2. Métodos de medición: DN, 3D XRD EBSD y figuras de polos generalizadas.....	44
III.3. Figuras de polos generalizadas: el problema de la deconvolución.....	46
III.4. Métodos para obtener la SODF.....	47
III.4.1. Descripción general.....	47
III.4.2. Descripción del método deconvolución para la evaluación de las funciones distribución de orientaciones de deformación y tensión.....	48

IV. DETERMINACION DE LAS FIGURAS DE POLOS GENERALIZADAS POR DIFRACCION EN EL TUBO DE PRESION

IV.1. EXPERIMENTOS DE RAYOS X DE LABORATORIO

IV.1.1. Preparación de muestras para experimentos de difracción.....	51
IV.1.2. Caracterización de superficie de muestra electro-pulida.....	52
IV.1.3. Construcción de un método de laboratorio para la determinación de figuras de polos de deformación.....	53
IV.1.4. Figuras de polos de micro-deformación de patrón con orientación al azar.....	56
IV.1.5. Figuras de polos de micro-deformación de material de tubo de presión laminado.....	58
IV.1.6. Discusión de resultados.....	60

IV.2. EXPERIMENTO DE DIFRACCION DE NEUTRONES REALIZADO EN EL DIFRACTOMETRO VULCAN

IV.2.1. Objetivo del experimento.....	62
IV.2.2. Preparación de muestras.....	62
IV.2.3. Desarrollo del experimento de difracción de neutrones.....	65
IV.2.3.1. Set up experimental.....	65

IV.2.3.2. Procesamiento de datos experimentales.....	68
IV.2.4. Resultados.....	73
IV.2.4.1. Difractogramas de experimento DN y dependencia con la orientación de variables generalizadas.....	73
IV.2.4.2. Textura cristalográfica.....	78
IV.2.4.3. Deformación en función de la orientación: Strain Pole Figures (SPF's).....	82
IV.2.4.4. Figuras de polos de ancho físico	85
IV.3. EXPERIMENTO DE DIFRACCION DE RAYOS X REALIZADO EN APS	
IV.3.1. Objetivo del experimento.....	88
IV.3.2. Preparación de muestras	89
IV.3.3. Desarrollo del experimento de difracción de Rayos X de luz sincrotrón..	89
IV.3.3.1. Set up experimental.....	90
IV.3.3.2. Procesamiento de datos experimentales.....	91
IV.3.4. Resultados.....	95
IV.3.4.1. Textura cristalográfica.....	95
IV.3.4.1.1. Fase α -Zr.....	95
IV.3.4.1.2. Fases minoritarias: β -Zr y ω -Zr.....	97
IV.3.4.2. Deformación en función de la orientación: SPF's.....	102
IV.3.4.2.1. Fase α -Zr.....	103
IV.3.4.2.2. Fases minoritarias: β -Zr y ω -Zr.....	105
IV.4. Comparación entre métodos.....	108
V. SODF CALCULADA A PARTIR DE LAS STRAIN POLE FIGURES (SPF's)	
V.1. Aplicación del modelo de inversión a los datos de VULCAN.....	110
V.1.1. Fase α -Zr.....	110
V.2. Aplicación del modelo de inversión a los datos de APS.....	117
V.2.1. Fase α -Zr	118
V.2.2. Fases minoritarias: β -Zr y ω -Zr	124
VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DN Y DRX	

VI.1. Análisis y Discusión de los resultados del experimento DN.....	127
VI.2. Análisis y Discusión de los resultados del experimento DRX-APS.....	134
VI.2.1. Evolución de la textura durante el proceso de producción de los tubos.....	134
VI.2.2. Implicancia de la presencia de las tensiones inter-granulares.....	135
VI.2.3. Origen de las tensiones inter-granulares.....	138
VI.3. Comparación entre métodos.....	140
VII. CONCLUSIONES.....	142
VIII. REFERENCIAS.....	146
 APÉNDICES	
A. TEXTURA CRISTALOGRAFICA DE COMPONENTES DE ALEACIONES EN BASE ZR.....	151
B. INTRODUCCION DE CONCEPTOS DE DEFORMACION.....	156
C. MECANISMOS DE DEFORMACION EN EL CASO PARITUCLAR DEL ZR.....	162
D. TENSOR DE TENSIONES Y DEFORMACION: LEY DE HOOKE.....	165
E. FUNCIONES DISTRIBUCION DE ORIENTACIONES DE COMPONENTES UNIMODALES DE LA TEXTURA.....	168
F. RESULTADOS COMPLETOS DE EXPERIMENTO DE DN-VULCAN.....	172
G. RESULTADOS COMPLETOS DE EXPERIMENTO DE DRX-APS.....	184
H. MÉTODO DE INVERSIÓN DE LAS STRAIN POLE FIGURES.....	186
I. DETALLES DE CALCULO EN MÉTODO DE INVERSIÓN.....	191
PUBLICACIONES Y TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS.....	193

i. RESUMEN

En la presente tesis se aborda el estudio del tubo de presión, en términos de los cambios que presentan las variables microestructurales del material, producidos por procesos de laminación en frío. Los procesos de conformado de los tubos de presión determinan las características de las variables en la microestructura que se relacionan con la vida útil en servicio del componente.

Primeramente, se introduce el tubo de presión como componente estructural, se describe su ruta de fabricación y su microestructura característica. Continuando, se presentan los procesos de deformación a los que es sometido el material de estudio. Se aborda la descripción del material policristalino, dando relevancia a las propiedades como la textura cristalográfica, la densidad de defectos y las tensiones residuales que están íntimamente relacionadas con la performance del componente en servicio.

Se realiza la caracterización microestructural del material extrudado y deformado en sucesivos pasos de deformación (5%), hasta llegar al material con 30% de deformación plástica acumulada. Se utilizaron las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y en cuanto a las propiedades mecánicas se midió la microdureza Vickers. Los resultados arrojaron que el proceso de deformación plástica afina la estructura de bandas propias del material bifásico, presentando el ancho de la fase α -Zr un valor medio de $0.5 \pm 1\mu\text{m}$ en el material extrudado, disminuyendo a $0.3 \pm 1\mu\text{m}$ para el material deformado 30%. La microdureza resultó tal como era esperado una tendencia incremental con la deformación con valores distintivos entre las secciones axiales ($198 \pm 3\text{ HV}$ a $242 \pm 4\text{ HV}$), y tangenciales del tubo ($220 \pm 4\text{ HV}$ a $279 \pm 3\text{ HV}$).

Se prosiguió introduciendo el tema de las tensiones inter-granulares elásticas y las funciones distribución de orientación necesarias para caracterizarlas, es decir, funciones tales como la ODF (Orientation Distribution Function) y SODF (Stress Orientation Distribution Function). Se describe el concepto de las figuras de polos generalizadas y se presenta la descripción del método para la obtención de la SODF.

Llegando a la parte central de la tesis, se abordan los distintos tipos de experimentos realizados y sus resultados, que dan lugar a la profunda caracterización de las variables microestructurales mencionadas como función de la orientación. Se presenta la descripción de los experimentos de Difracción de rayos X (DRX) de laboratorio. Se desarrolla el experimento de Difracción de

neutrones (DN) realizado en el difractómetro VULCAN. Se describe el experimento de Difracción de Rayos X de alta energía llevado a cabo en APS. Se realiza una descripción detallada de los resultados en términos de las variables de interés como función de la orientación.

Se caracterizó la evolución de la textura de la fase mayoritaria α -Zr presentando cambios sutiles en todo el proceso de deformación, siendo el único efecto una mayor concentración de polos basales en la dirección tangencial del tubo. Dichas variaciones pequeñas se ven reflejadas en los coeficientes de Kearns ($\Delta f_{\text{máx}} = 0.05$) y en el índice de textura. Se presentó por primera vez la descripción de la evolución de la textura para las fases minoritarias del material (β -Zr y ω -Zr), dando una detallada descripción para las distintas condiciones de procesamiento de los tubos en su ruta de fabricación. Todos estos resultados son originales y presentan una novedad en términos de los estudios reportados hasta la actualidad.

Continuando, se muestran los resultados de la aplicación del modelo de cálculo que da lugar a las funciones SODF, permitiendo obtener los valores de las tensiones inter-granulares en función de la orientación de los granos dentro de las fases del material. El modelo desarrollado para ser utilizado en materiales de estructura hexagonal, también representa una novedad y es avalado por la primera publicación científica realizada en el marco de esta tesis [16]. El modelo se aplica exitosamente a los resultados de ambos experimentos. Se muestra la consistencia de los resultados y la robustez del método de cálculo. Los valores obtenidos de tensiones inter-granulares para todas las componentes del tensor (AA, HH, RR, HR, AR, AH), en el sistema de referencia del tubo (AXIAL, HOOP, RADIAL), resultaron en un rango de $[-100, 60]$ MPa para el material extrudado, llegando a valores entre $[-700, 400]$ MPa para el material laminado con 30% de deformación plástica.

Se sigue con un detallado análisis y una discusión de los resultados obtenidos para cada uno de los experimentos de DN y de DRX-APS, pudiendo extraer la información de tensiones en función de la orientación de los cristales, para cada una de las etapas del proceso de deformación. A su vez, se detalla una descripción de los estados de tensión para las familias de orientación más relevantes en la microestructura.

Finalmente, se resaltan las principales conclusiones de todo el trabajo, que remarcan, fuertemente, la gran variación de los valores de las tensiones inter-granulares, según la orientación de los cristales, en las distintas fases presentes en el tubo de presión.

Palabras clave

Tubo de presión Zr-2.5%Nb, Textura Cristalográfica, Tensiones inter-granulares, Difracción de Rayos X, APS-ANL, Difracción de Neutrones, Difractómetro VULCAN.

ii. ABSTRACT

The present thesis addresses the study of the pressure tube, focusing on changes in the material's microstructural variables induced by the cold rolling process. The fabrication process of pressure tubes determines the characteristics of the microstructural variables, which are directly related to the service life of the component.

First, the pressure tube is introduced as a structural component, along with a description of its manufacturing route and characteristic microstructure. To continue, the deformation processes to which the studied material is subjected are presented. The polycrystalline material is described, emphasizing properties such as crystallographic texture, defect density, and residual stresses, which are related to the component's performance in service.

Microstructural characterization was performed on extruded and deformed material subjected to successive deformation steps (5%) up to a total accumulated plastic deformation of 30%. Scanning electron microscopy (SEM) was used, and Vickers micro-hardness measurements were performed to evaluate the mechanical properties. The results revealed that plastic deformation processes refine the typical band structure of the biphasic material. Specifically, the width of the α -Zr phase decreased from an average of $0.5 \pm 1 \mu\text{m}$ in the extruded material to $0.3 \pm 1 \mu\text{m}$ in the material with 30% deformation. Micro-hardness results show the expected increasing tendency with deformation, having distinct values observed between the axial ($198 \pm 3 \text{ HV}$ to $242 \pm 4 \text{ HV}$) and tangential sections of the tube ($220 \pm 4 \text{ HV}$ to $279 \pm 3 \text{ HV}$).

The topic of elastic inter-granular stresses and the orientation distribution functions required to characterize them, such as the Orientation Distribution Function (ODF) and Stress Orientation Distribution Function (SODF), is introduced. The concept of generalized pole figures is described, alongside the methodology for obtaining the SODF.

In the central part of the thesis, the various experiments performed and their results, which lead to an in-depth characterization of the mentioned microstructural variables as a function of orientation, are detailed. X-ray Diffraction (XRD) experiments performed in the Laboratory (LMFAE-DTC-CAE) are described, followed by Neutron Diffraction experiments conducted at the VULCAN diffractometer, and the high-energy XRD experiments performed in APS, are

addressed. The results are presented in terms of the variables of interest as a function of orientation.

The evolution of the texture of the predominant α -Zr phase was characterized, revealing subtle changes throughout the deformation process, with the only effect being the concentration of basal poles in the tangential direction of the tube. These small variations were reflected in the Kearns coefficients ($\Delta f_{\max} = 0.05$) and the texture index. For the first time, the evolution of the texture in the minority phases of the material (β -Zr and ω -Zr) was described, for the different processing conditions of the tubes during their manufacturing route. These results are original and represent a novelty in terms of the studies reported until the present day.

To continue, the application of the inversion method that generates the SODF functions is presented, enabling the calculation of inter-granular stresses as a function of grain orientation for the different phases present in the material. The model, developed for hexagonal-structured materials, also represents an innovation and is validated by the first scientific publication produced in the context of this thesis [16]. The model was successfully applied to the results of both experiments, demonstrating the consistency and robustness of the calculation method. The obtained inter-granular stress values for all tensor components (AA, HH, RR, HR, AR, AH) in the tube's reference system (AXIAL, HOOP, RADIAL) ranged from [-100, 60] MPa for the extruded material to [-700, 400] MPa for the material with 30% plastic deformation.

A detailed analysis and discussion of the results obtained from the ND and APS-XRD experiments are provided, extracting stress information as a function of crystal orientation for each stage of the deformation process. Additionally, the stress states for the most relevant orientation families within the microstructure are described.

Finally, the main conclusions of the study are highlighted, emphasizing the significant variation in inter-granular stress values depending on crystal orientation for the different phases present in the pressure tube material.

Keywords

Zr-2.5%Nb pressure tube, Crystallographic texture, Inter-granular stress, X-Ray diffraction, APS-ANL, Neutron diffraction, VULCAN Diffractometer.

iii. INDICE DE SIGLAS

DTC: Departamento de Aleaciones de Circonio (GACCN-CAE-CNEA).

LMFAE: Laboratorio de Materiales y Fabricación de Aleaciones Especiales (DTC-CAE-CNEA).

PPFAE: Planta Piloto de Fabricación de Aleaciones Especiales (DTC-CAE-CNEA).

LAHN: el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (GAYANN-CAB-CNEA)

DRX: Difracción de Rayos X

APS: Advanced Photon Source

DN: Difracción de Neutrones

SNS-ORNL: Spallation Neutron Source - Oak Ridge National Laboratory

TOF: Time of flight

SEM: Scanning Electron Microscope

ODF: Orientation Distribution Function

MTR: Multiples of Times Random

SODF: Stress Orientation Distribution Function

ODRS: Orientation Dependent Residual Stresses

EBSD: Electron Back Scatter Diffraction

FWHM: Full Width Half Maximum

FWHM_{PB}: Physical Broadening Full Width Half Maximum

PBPF: Physical Broadening Pole Figures

DD_ODF: Defect Density Orientation Distribution Function

QTA: Quantitative Texture Analysis

SPF: Strain Pole Figure

RSPF: Recalculated Strain Pole Figure

LSDF: Lattice Strain Distribution Function

BOR: Burgers Orientation Relationship

iv. OBJETIVO DE LA TESIS

Este trabajo de tesis tiene como objetivo principal el estudio del efecto producido por la deformación plástica en los procesos de laminación en frío aplicados al material de tubo de presión. El estudio del material fue realizado en términos de la microestructura, la textura, la deformación de los cristales presentes en las distintas fases del material y las tensiones intergranulares, todas variables que presentan una fuerte dependencia con la orientación de los cristales dentro de los granos.

Para realizar dichos estudios, se aplicaron técnicas de caracterización de materiales y se implementaron técnicas DRX con un difractómetro de laboratorio Panalytical Empyrean (DTC-CAE-CNEA). A su vez, se pudieron llevar a cabo dos grandes experimentos de difracción de neutrones y de DRX de alta energía. El experimento de difracción de neutrones se realizó en la fuente pulsada Spallation Neutron Source, en el instrumento VULCAN, de la facilidad Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Tennessee, USA. El experimento de DRX de luz sincrotrón se llevó a cabo en la fuente ID de la facilidad Advanced Photon Source (APS), Illinois, USA. Los experimentos se realizaron en conjunto entre el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones del CAB (GAYANN) y el Depto. de Tecnología de Aleaciones de Circonio (GACCN).

I. INTRODUCCION

I.1. Materiales de estudio de interés Nuclear: Aleaciones Zr y Tubos de presión.

I.1.1. Las aleaciones de Zr

Con el objeto de introducir la descripción de los componentes estructurales de uso nuclear estudiados en esta tesis, es importante primeramente abordar el tópico de la elaboración de las aleaciones de circonio. El proceso comienza a partir del mineral silicato de circonio ($ZrSiO_4$), con el cual se realiza un ataque con ácido clorhídrico para obtener cloruro de circonio ($ZrCl_4$). Esta sal es luego destilada para separar el circonio del hafnio (el silicato de circonio está contaminado con silicato de hafnio ya que el *Zr* y el *Hf* son muy similares químicamente) [1]. Es necesaria tal separación para las aplicaciones nucleares ya que el hafnio posee una muy fuerte sección eficaz de captura, al punto de ser utilizado como absorbente en ciertos reactores. El cloruro de circonio es reducido según el procedimiento Kroll, que permite obtener la esponja de circonio, siendo éste el punto de partida de la fabricación de las aleaciones. Se agregan los elementos de adición y luego la esponja de circonio es compactada. Posteriormente el material compacto se refunde al vacío en hornos de electrodos tres o cuatro veces, para obtener los lingotes de la aleación. Los lingotes son forjados, maquinados y luego del proceso de extrusión laminados para obtener tubos, chapas u otros semi-terminados (Figura I.1) [2].

Las aleaciones de tipo *Zircaloy* son constituidas de una matriz formada de una *solución sólida de circonio, estaño y oxígeno*, en el seno de la cual se encuentran precipitados dispersos de intermetálicos; $Zr(Fe, Cr)_2$ y $Zr_2(Fe, Ni)$. En estos precipitados se encuentran la totalidad de los elementos de transición; *hierro, cromo y níquel*. Los diversos tratamientos termo-mecánicos ligados a la puesta a punto del material tienen un impacto mayor en el tamaño y la distribución de los precipitados de segundas fases. El comportamiento de corrosión es fuertemente dependiente del tamaño de estos precipitados. La estructura final de la matriz es controlada por el tratamiento térmico efectuado luego de la última pasada de procesamiento para la obtención del producto final [1].

Respecto de las *aleaciones de circonio* con adición de *niobio*, en la actualidad se desarrollan las aleaciones *Zr-1%Nb* y *Zr-2,5%Nb*. Para estas aleaciones, se buscan tratamientos termo-mecánicos que aseguren un estado cercano al del equilibrio termodinámico, es decir, la precipitación de la fase β -Nb en el seno de la matriz de Zr enriquecida en Nb. Elegidas en el uso

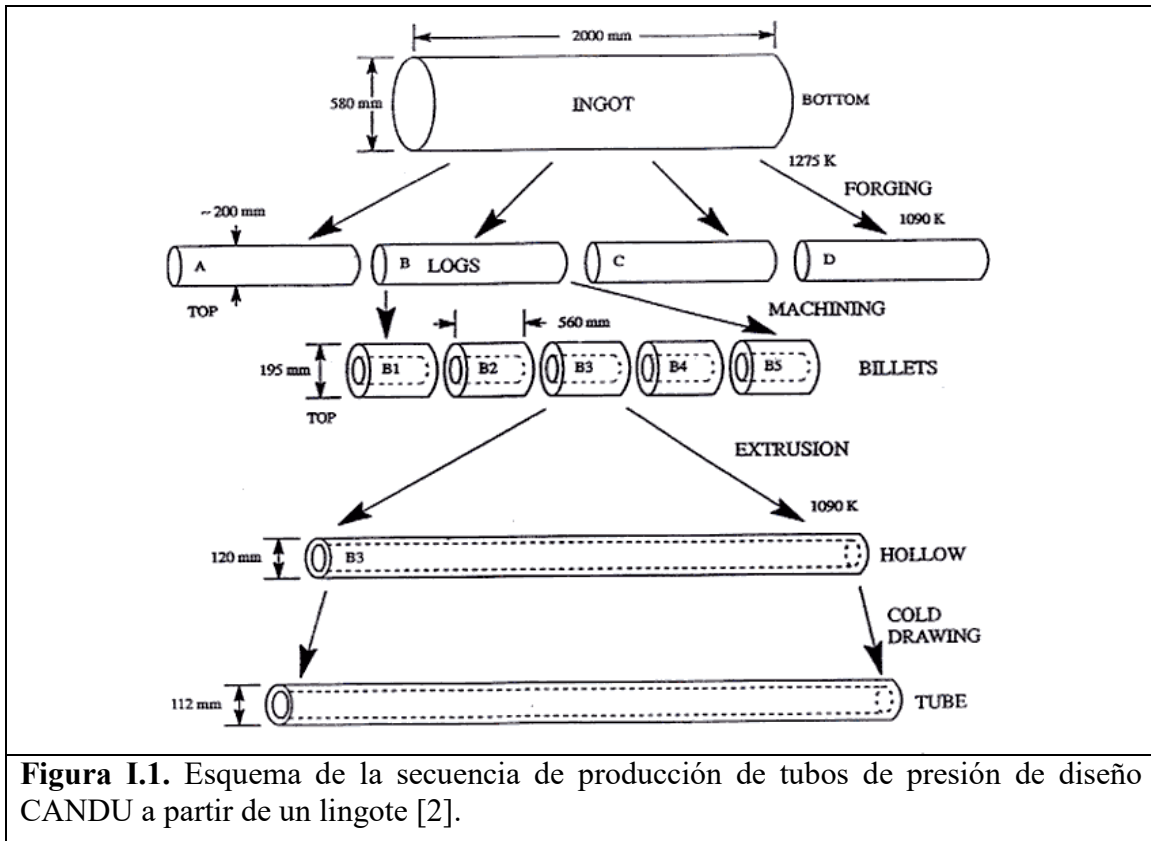
de componentes estructurales, la aleación $Zr-2,5\%Nb$ es la correspondiente al tubo de presión. En las secciones subsiguientes, se presenta al tubo de presión como componente estructural, (Sección I.1.2), se relata la ruta de fabricación y sus propiedades en servicio (Sección I.2), y se realiza una descripción detallada del material en término de sus propiedades microestructurales y metalúrgicas (Secciones I.2 y I.4). El tubo de presión tiene un lugar protagónico en los estudios realizados en la presente tesis.

En la tabla I.1 se presenta la composición química de las aleaciones de circonio de uso nuclear según la norma ASTM B 350, indicando los elementos principales de las aleaciones y las impurezas con impacto en el uso nuclear. Se indica debajo del nombre de cada aleación la referencia ASTM respectiva [1].

Es muy importante destacar que las aleaciones en base circonio se utilizan para para fabricación de componentes estructurales de reactores nucleares de potencia debido a que poseen una muy buena combinación de propiedades mecánicas, baja sección eficaz de captura neutrónica y alta resistencia a la corrosión en presencia de agua a alta temperatura [1, 3-4].

Tabla I.1. Composición química de aleaciones de Zr definidas en la norma ASTM B 350 [1]

<i>Nombre Ref.ASTM</i>	<i>Elementos de la Aleación (% másico)</i>							<i>Impurezas (máximo en ppm)</i>		
	<i>Sn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>	<i>O</i>	<i>Zr</i>	<i>Co</i>	<i>Hf</i>	<i>U</i>
<i>Zr puro R 60001</i>	-	-	-	-	-	ajustable	Base	20	100	3.5
<i>Zry-2 R 60802</i>	1,2-1,7	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	-	ajustable	Base	20	100	3.5
<i>Zry-4 R 60804</i>	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	-	-	ajustable	Base	20	100	3.5
<i>Zr-Nb2.5 R 60901</i>	-	-	-	-	2,4-2,8	0,09-0,13	Base	20	100	3.5
<i>Zr-Nb2.5 R 60904</i>	-	-	-	-	2,5-2,8	ajustable	Base	20	50	3.5



I.1.2. El Tubo de presión como componente estructural

El diseño CANDU (Canada Deuterium-Uranium) de los elementos estructurales para los reactores nucleares de potencia PHWRs (Pressurized Heavy Water Reactors) determina que el elemento combustible y el circuito primario de agua pesada (D_2O), utilizado para la refrigeración, se encuentren contenidos en el tubo de presión (Figuras I.2 y I.3). Cada canal de combustible está compuesto por un tubo de presión, un tubo de calandria, dos “end fittings” y cuatro separadores anulares (Figura I.4).

El tubo de presión, ubicado dentro del tubo de calandria, tiene la función de contener y ubicar el combustible en el núcleo del reactor y permitir que el agua pesada presurizada sea bombeada a través del combustible y pueda extraer su calor. Debido a que el refrigerante primario es ligeramente alcalino, los tubos de presión deben ser adecuadamente resistentes a la corrosión, así como a la fluencia térmica (están a temperaturas aproximadas a $300^\circ C$ y bajo presión) y al crecimiento inducido por irradiación [4-5]. La longitud del tubo de presión está determinada por la dimensión horizontal del núcleo (6 m), dada por el diseño del reactor. El diámetro interno (11

cm) está establecido para dar lugar al elemento combustible y a su vez se determina mediante consideraciones termo-hidráulicas. El espesor del tubo mínimo permitido (4 mm) se establece a partir de estudio de las tensiones involucradas y contemplando el fenómeno de corrosión superficial. Frente a la presencia de radiación, los tubos experimentan cambios significativos en sus dimensiones y en sus propiedades mecánicas. Se espera que los tubos de presión de Zr-2.5%Nb alcancen una vida útil de alrededor de 30 años de operación, mientras que la duración de muchos otros componentes del reactor puede ser mayor. Debido a esto, la posibilidad de reemplazar los tubos de presión permite la extensión de vida del núcleo del reactor de tipo CANDU [2].

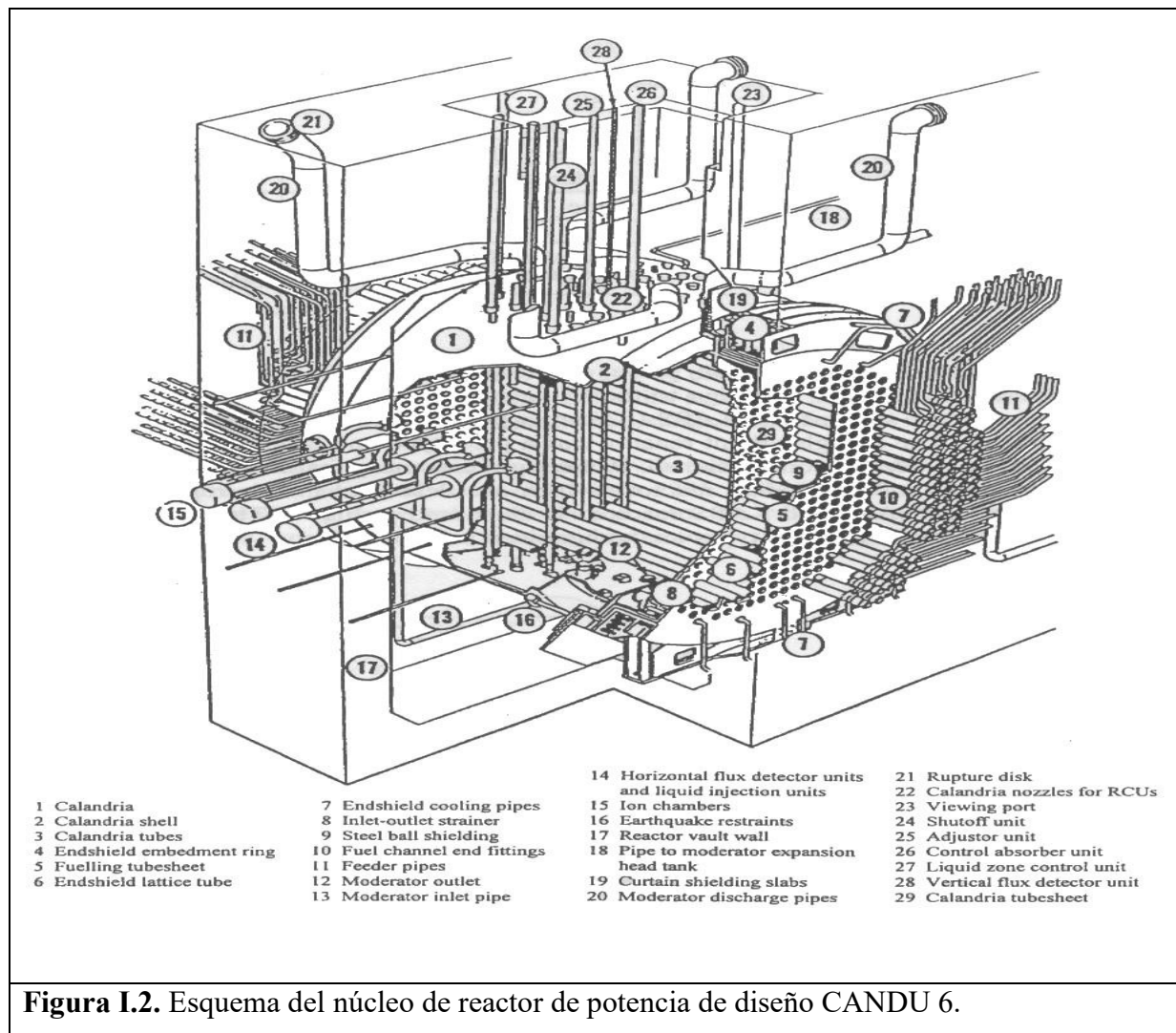


Figura I.2. Esquema del núcleo de reactor de potencia de diseño CANDU 6.

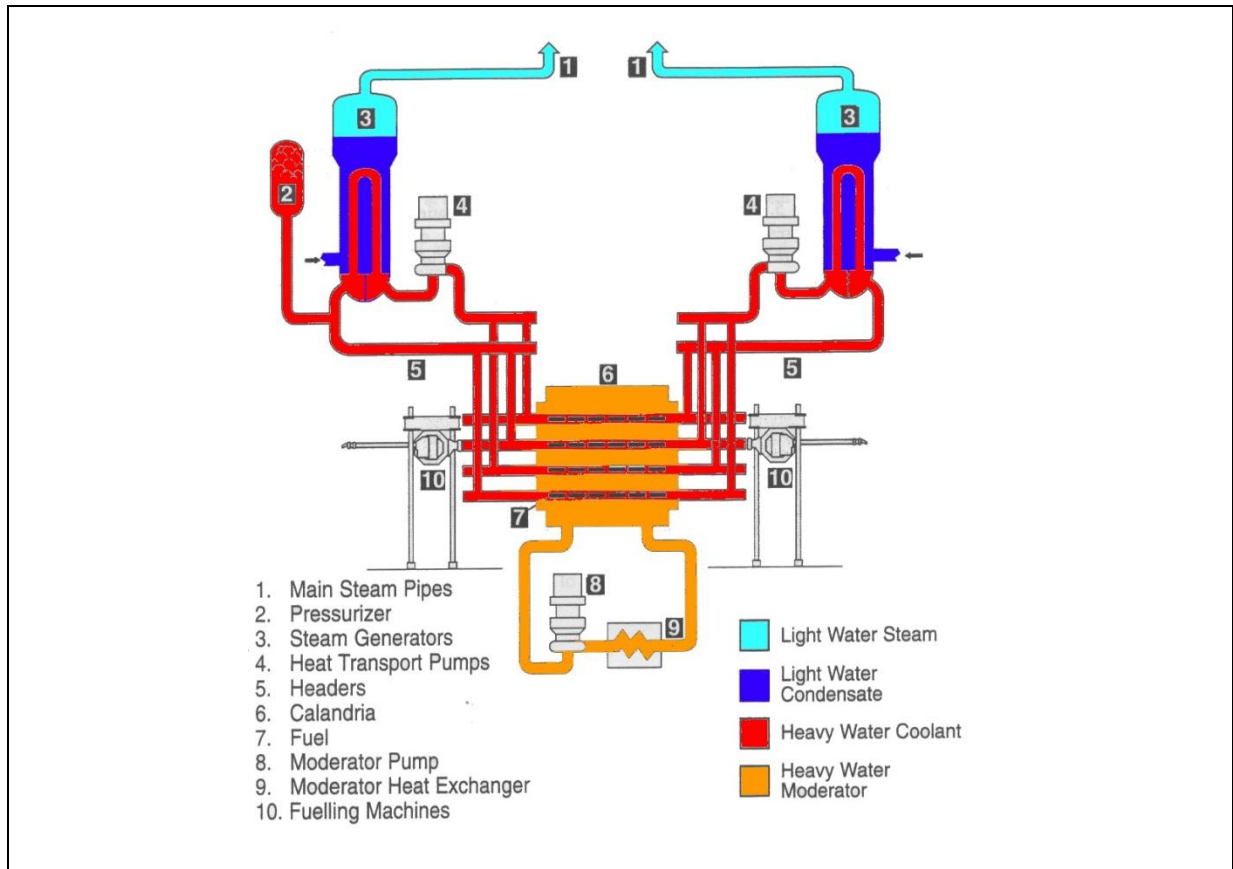


Figura I.3. Esquema de circuito primario de transporte de calor y sistemas moderadores para reactor de potencia de diseño CANDU.

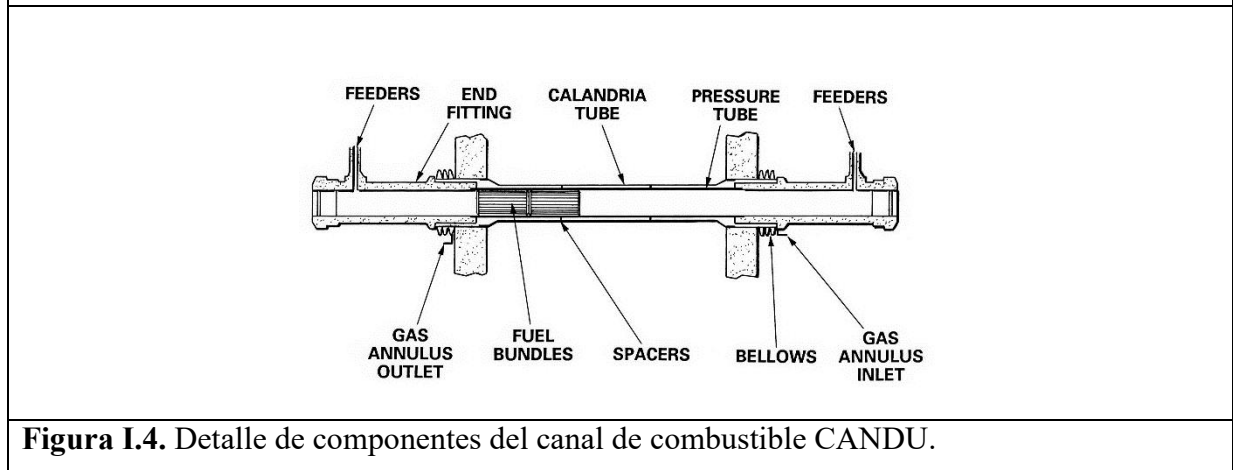


Figura I.4. Detalle de componentes del canal de combustible CANDU.

I.2. Ruta de fabricación y propiedades en servicio

La ruta de fabricación de los tubos de presión consiste en un proceso de extrusión a $\sim 850^{\circ}\text{C}$, seguido de un enfriamiento con aire, continuando con un proceso de deformación plástica del tubo denominado trefilado (en inglés “Cold-drawing”, Figura I.1), y finalmente un tratamiento

térmico de autoclave a $\sim 400^{\circ}\text{C}$ con duración de 24hs, con el fin de obtener un relevamiento de tensiones residuales en el componente. Con respecto a la etapa del proceso de deformación plástica de los tubos, en CNEA – CONUAR, Argentina, se desarrolló un procedimiento diferente de procesamiento que consistió en la laminación en frío de los tubos (en inglés, *Cold Rolling*), utilizando una laminadora de tipo HPTR, realizando dos etapas de deformación plástica. En la primera etapa, denominada primer paso de laminación, el componente es deformado hasta alcanzar un 20% de deformación plástica acumulada. En la segunda etapa, denominada segundo paso de laminación, el componente es sometido a un 10% más de deformación plástica, hasta alcanzar las dimensiones del tubo terminado, con un 30% de deformación plástica acumulada (ver tabla I.2). En la figura I.5 se presenta un esquema de la planta PPFAE, perteneciente al DTC-CNEA, donde se realizó el proceso de laminado en frío de los tubos de presión con una laminadora HPTR, que fueron utilizados en el proyecto de extensión de vida de la Central Nuclear Embalse [11]. Una descripción más detallada del proceso de laminación se presenta en la sección I.3.

El tiempo de vida en servicio de los tubos de presión depende fuertemente de parámetros metalúrgicos tales como la composición química de la aleación, la microestructura del componente, la textura cristalográfica, la densidad de dislocaciones y las tensiones residuales inducidas en el proceso de manufactura y en particular en los procesos de trabajado mecánico del componente. Todos los parámetros metalúrgicos mencionados serán desarrollados a lo largo del cuerpo de esta tesis. Los mecanismos de degradación más importantes del material son la deformación producida por la radiación y la incorporación de hidrógeno, siendo un factor crítico que puede dar lugar al fenómeno de fisuración diferida por hidrógeno (en inglés, *Delayed Hydride Cracking*, DHC). El DHC es un proceso que se encuentra directamente relacionado con la textura del material y la presencia de tensiones residuales, en particular con la presencia de tensiones inter-granulares entre los granos del material. Es por ello que para resguardar la integridad del componente en servicio, son de gran importancia las investigaciones en nuestra línea de trabajo, presentando gran interés tecnológico [7].

a)



b)

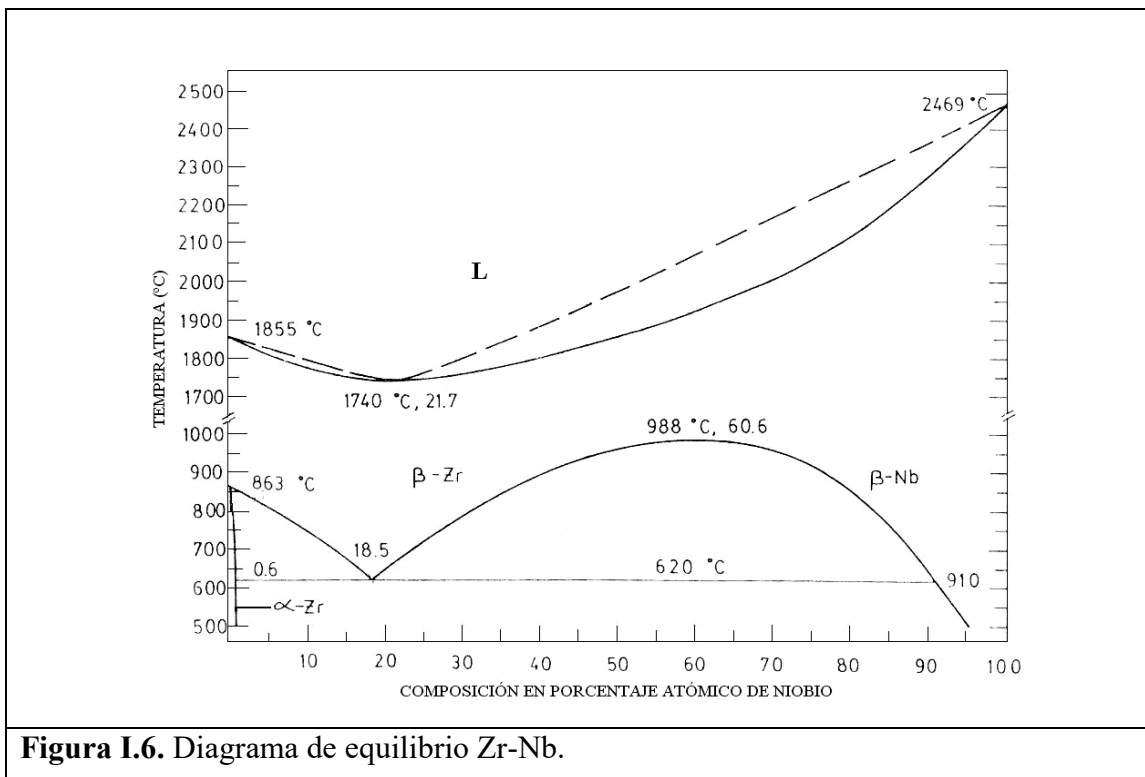
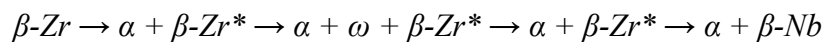


Figura I.5.a) Planta Piloto PPFAE, perteneciente al Departamento de Tecnología del Circonio (DTC-CAE-CNEA), donde se realizó el proceso de laminación en frío HPTR de los tubos de presión utilizados en el proyecto de extensión de vida de la Central Nuclear Embalse (CNE). **b)** Fotografía de Tubo de presión de Zr-2.5%Nb terminado.

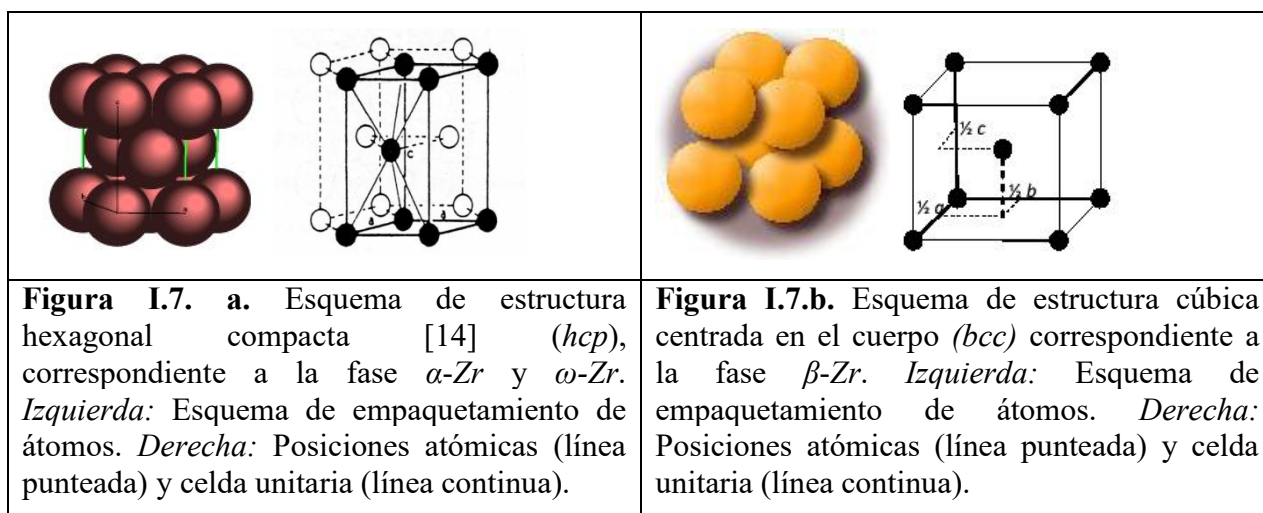
1.2.1. Microestructura del tubo de presión

La microestructura del tubo de presión está constituida por granos elongados de fase α -Zr (*hcp*) (hasta 0.6% de peso en Nb) rodeados de la fase β -Zr retenida (*bcc*, ~20% en peso de Nb) [8]. La fase β -Zr, por debajo de la temperatura eutéctica (610° C), es metaestable, y puede evolucionar hacia la fase de equilibrio β -Nb (~85% Nb) [9]. Durante dicha evolución, dependiendo de la temperatura y del tiempo, se forma una nueva fase ω metaestable (*hcp*) con bajo contenido de Nb [9-10]. Luego del proceso de laminación (deformación plástica), los tubos son sometidos a un tratamiento térmico de 24hs a 400°C, con objeto de formar una capa de óxido para disminuir la corrosión y el ingreso de hidrógeno, así como para producir un tratamiento de relevado de tensiones. En este proceso comienza la descomposición de la fase β -Zr retenida, con un enriquecimiento progresivo de Nb en dicha fase (ver diagrama de equilibrio Zr-Nb, Figura I.6).

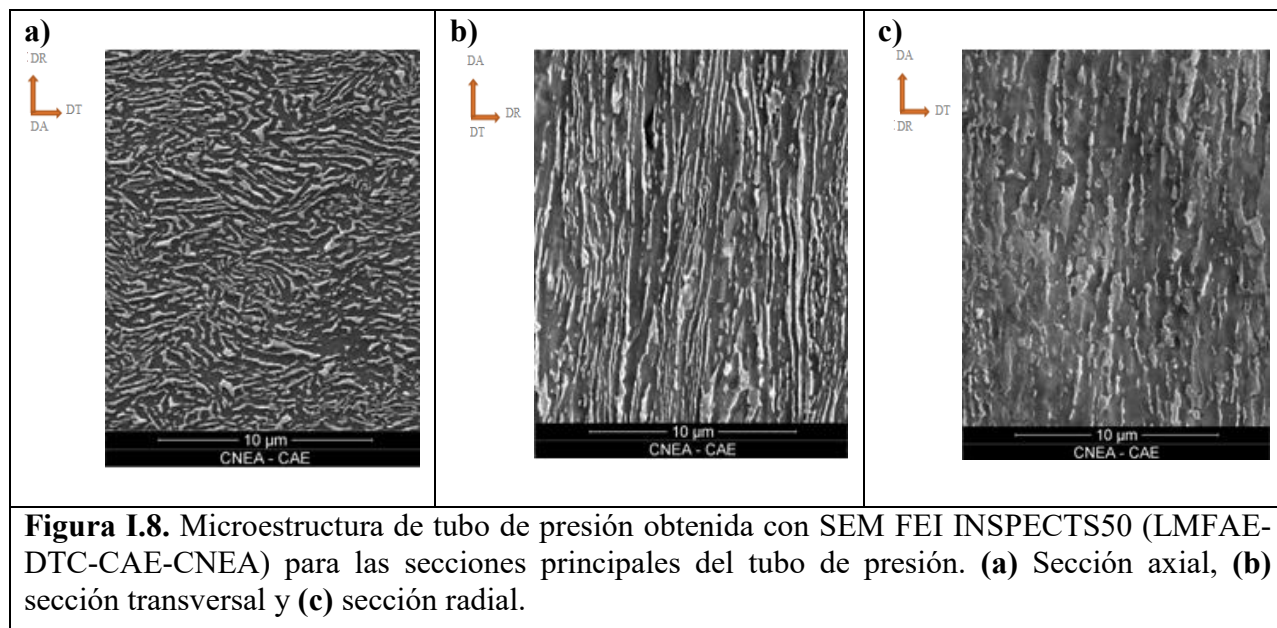
Se presenta a continuación la evolución de la fase β -Zr (donde β -Zr* indica una etapa intermedia de enriquecimiento en Nb (entre 20% y 85%) [8].



Para completitud en la descripción, en la figura I.7 se presentan los esquemas de las estructuras cristalinas *hcp* (a) y *bcc* (b) correspondientes a las distintas fases del tubo de presión.



A continuación, en la Figura I.8 se presenta la microestructura bifásica de la aleación $Zr-2,5\%Nb$ [1-7], mediante tres micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido SEM FEI INSPECTS50 (perteneciente al LMFAE-DTC-CAE-CNEA) para las tres secciones principales del tubo (secciones con normales paralelas a la dirección axial, tangencial y radial del tubo). La fase $\alpha-Zr$ está representada por el color negro mientras que la fase $\beta-Zr$ corresponde al color blanco. Se observa la estructura de granos elongados en la dirección axial tubo, a partir de las secciones con normales transversal (Figura I.8.b) y radial (Figura I.8.c), presentadas en una escala de 10 μm .



I.3. Procesos de deformación. Laminación y Tratamiento de Autoclave.

Para el desarrollo de componentes estructurales nucleares como el tubo de presión, en su etapa de deformación plástica realizada en la Argentina, es utilizada la laminación de tipo HPTR (en inglés, *High Precision Tube Rolling*) con el objetivo de obtener un control preciso del diámetro, espesor, y calidad superficial de los tubos. Las laminadoras de tipo HPTR utilizan un conjunto de rodillos para deformar progresivamente el tubo, reduciendo su diámetro y espesor en múltiples pasos controlados con alta precisión. En la figura I.9 (a y b) se presentan dos fotografías de la laminadora HPTR perteneciente a la Planta Piloto de Fabricación de Aleaciones Especiales (PPFAE-DTC-CAE-CNEA), con la cual se realizaron 900 laminaciones de tubos de presión que fueron utilizados en el proyecto de re-entubamiento de la Central Nuclear Embalse (CNE) [11].

También se presentan en la figura un esquema de la laminadora HPTR, con su sistema de palancas y componentes principales (c), y otro ejemplo representativo de un proceso de laminación HPTR que presenta un tipo distinto de rodillos (simétricos) y diferente configuración (d).

En el proceso de deformación de los tubos, los rodillos giran de manera asimétrica, aplicando presiones constantes que permiten reducir el material de manera controlada. El proceso de laminación se realiza en frío, a temperaturas inferiores a la temperatura de recristalización del material, lo que significa que el material no se calienta de manera significativa en el proceso, a diferencia del proceso de laminación en caliente. Esto proporciona un mayor control sobre la geometría del tubo, y sobre las dimensiones finales del producto terminado.

Una de las ventajas más importantes de las laminadoras de tipo HPTR es su capacidad para producir tubos de diámetros y espesores extremadamente precisos, ofreciendo tolerancias del orden de los micrómetros, siendo este hecho muy importante en términos de los márgenes requeridos por el diseñador de tubos de presión, debido a la seguridad en servicio que debe prestar el componente [2]. Dicho margen de tolerancias se logra mediante una configuración ajustable de los rodillos y realizando mediciones dimensionales de los tubos en cada paso de laminación. Cabe aclarar que la deformación del tubo se lleva a cabo en pasos pequeños, lo que permite una reducción uniforme del espesor sin comprometer la integridad del material. La laminación HPTR permite tener un buen control sobre la microestructura del componente, la orientación de los granos dentro de los materiales policristalinos (textura), y a su vez el laminado en frío tiene la ventaja de mejorar las propiedades mecánicas del tubo en términos de aumentar la dureza del material. Además al tratarse de un proceso de laminado gradual, eso reduce la acumulación de tensiones residuales en el material, y así se favorece la estabilidad estructural y la vida útil del componente.

La presión aplicada y la velocidad de los rodillos son parámetros que deben ser ajustados en el proceso en función de las dimensiones buscadas y propiedades del material. Las laminadoras HPTR suelen ser rápidas y eficientes para la producción en escala de tubos.

A partir del trabajo de re-entubamiento de tubos de presión realizado por el grupo de investigación (DTC-CAE-CNEA), se presenta en la tabla I.2 las dimensiones de los tubos de presión obtenidas en las distintas etapas del proceso de laminación [11].

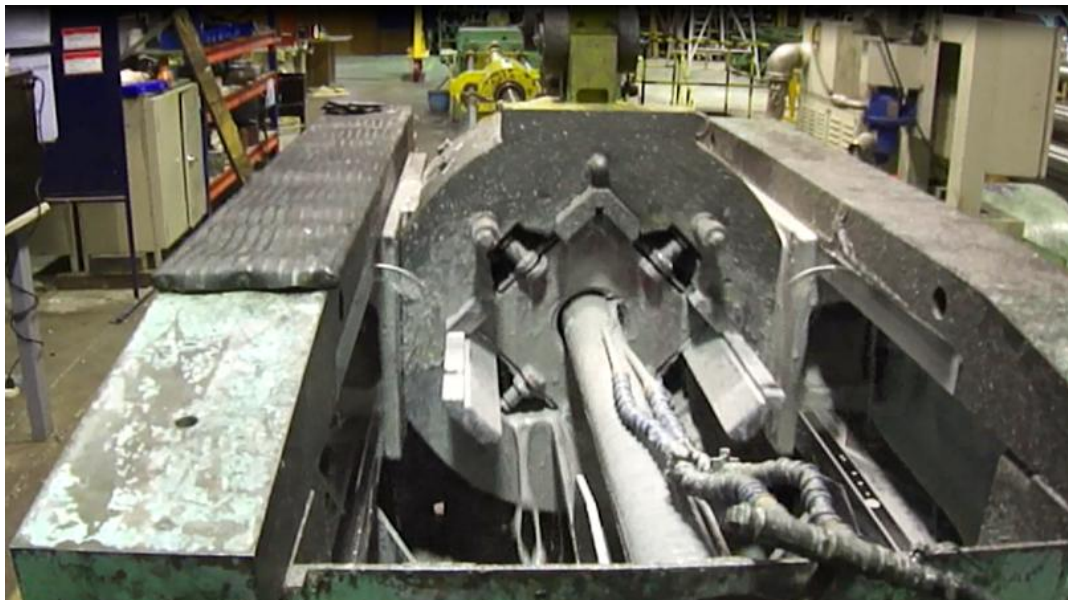
Tabla I.2. Dimensiones de Tubo de presión en proceso de laminación en frío [11].

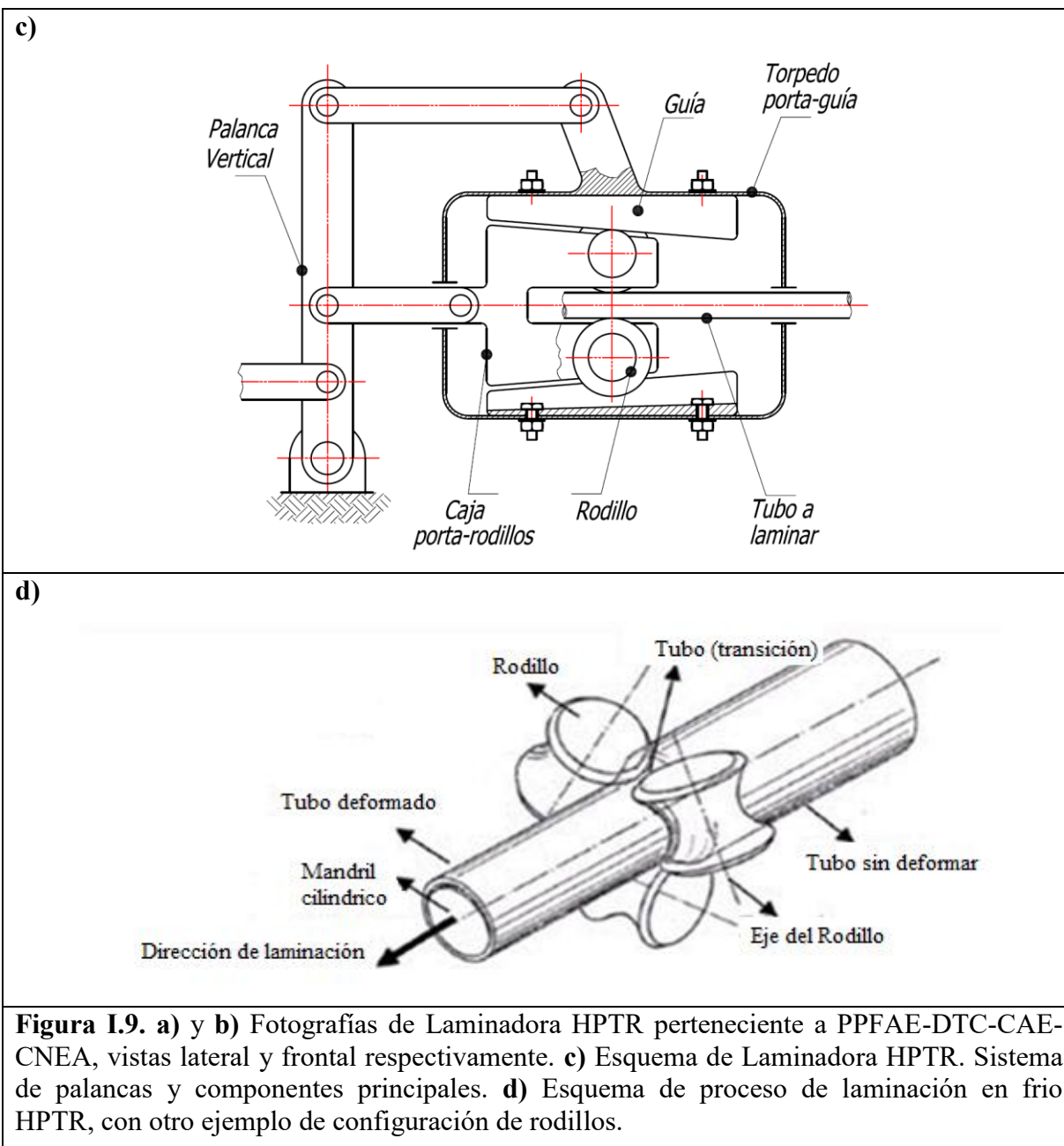
Tubo de Presión	Diámetro exterior [mm]	Espesor [m]	Reducción de área transversal [%]
Extrudado	$119,8 \pm 0,5$	$6 \pm 0,2$	Referencia
Laminado primer paso (L1)	$114,6 \pm 0,3$	$5 \pm 0,2$	20
Laminado segundo paso (L2)	$112,7 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$	30

a)



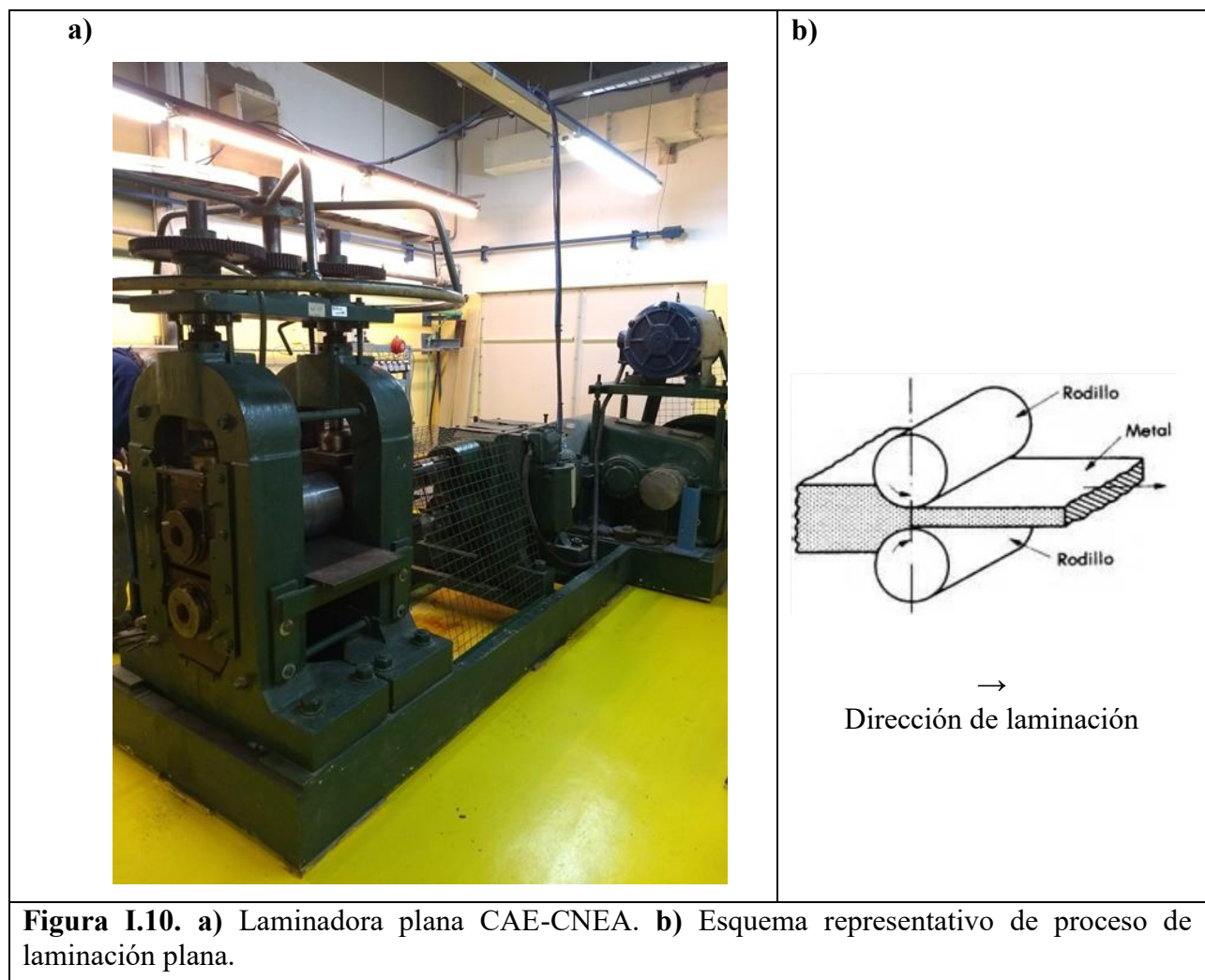
b)





A continuación, introducimos el proceso de laminación plana en frío, el cual consiste en un método de deformación plástica utilizado para reducir el espesor de una chapa metálica mediante la aplicación de fuerzas de compresión. En la Figura I.10.a se presenta una fotografía de la laminadora plana con la que se realizaron procesos de deformación plástica para realizar varios de los estudios de caracterización que dieron lugar a esta tesis (ver Capítulo II), y un esquema representativo del proceso de laminación plana (b).

El material que alimenta a la laminadora plana, tal como una lámina o chapa de metal, debe presentar geometría plana para ser sometida al proceso de deformación plástica. Dicho material pasa a través de una serie de rodillos, los cuales aplican una fuerza de compresión. El espesor de la chapa disminuye en cada pasada a medida que los rodillos ejercen presión. El ajuste de la separación de los rodillos permite controlar la reducción en el espesor de la chapa, por lo que este punto es de gran importancia en el proceso. El grosor final de la lámina se ajusta mediante varias pasadas consecutivas por los rodillos, hasta alcanzar el espesor deseado. Cada paso de laminación reduce gradualmente el espesor, lo que ayuda a minimizar la incorporación de defectos y favorece la obtención de una superficie con mayor uniformidad. Durante la laminación en frío, el material experimenta un proceso de endurecimiento por trabajado, aumentando su resistencia y su dureza. La laminación plana en frío permite obtener chapas metálicas con espesores precisos y muy buena calidad superficial.



1.4. El Tubo de presión como material policristalino: Textura Cristalográfica, Densidad de defectos y Tensiones como función de la orientación.

1.4.1. Textura cristalográfica

A fin de comprender el proceso de conformación de la textura cristalográfica del tubo de presión, es relevante tener en cuenta la relación $\langle c \rangle / \langle a \rangle$ entre los parámetros de red de los cristales hexagonales de la fase *hcp* α -Zr, donde $\langle c \rangle / \langle a \rangle = 1.593$. La textura obtenida en los tubos de presión a partir de los procesos de extrusión en caliente y laminado en frío está dada por la relación de contribuciones de deformación plástica entre las direcciones radial y transversal del tubo. Dichas deformaciones guardan relación con la reducción del diámetro y del espesor de la pared del componente. Como resultado en los procesos de conformado de los tubos, los planos basales tienden a orientarse perpendicularmente a la dirección axial del tubo y tienden a alinearse en la dirección de las fuerzas efectivas de compresión. Mientras tanto, los planos prismáticos de primer orden tienden a presentar sus normales paralelas a la dirección axial del tubo. Más aun, en procesos donde la reducción del diámetro del tubo es mayor que la reducción del espesor de la pared, los planos basales tienden a alinearse con la dirección transversal del tubo [7, 13-17, 33] (los casos complementarios se describen en el APÉNDICE A).

En particular, el tubo de presión presenta una fuerte textura cristalográfica en la fase α -Zr, representada por una intensa textura de fibra con la dirección $\langle 11-20 \rangle$ paralela a la dirección axial del tubo. Los cristales hexagonales presentan sus ejes *c* distribuidos en el plano transversal-radial del tubo, con un fuerte máximo de orientación en la dirección transversal [7, 13-17, 33, 47]. Esta textura, caracterizada por una cantidad preponderante de cristales orientados en la dirección transversal del tubo, contribuye a mejorar las propiedades mecánicas, tales como la dureza, y a su vez favorece la condición de seguridad del componente. Específicamente, hay una mayor probabilidad de precipitación de hidruros en los granos con cristales hexagonales orientados con el eje *c* paralelo a la dirección radial del tubo, mientras que esta probabilidad es menor en los granos orientados con el eje *c* paralelo a la dirección transversal. Esta diferencia surge de la presencia de tensiones hidrostáticas positivas en los granos con el eje *c* orientado en la dirección radial, y de tensiones hidrostáticas de tipo compresivas en los granos con el eje *c* orientado en la dirección transversal del tubo [15-18].

En el capítulo IV se presentará la evolución de la textura cristalina para el material de tubo de presión en distintas condiciones de procesamiento, para distintos procesos de deformación

plástica y mediante distintas técnicas de caracterización de materiales. Se presentarán detalladamente los resultados obtenidos en el experimento de Difracción de Neutrones y de Difracción de Rayos X de alta energía.

1.4.2. Densidad de dislocaciones

La densidad de dislocaciones en los tubos de presión ha sido estudiada en trabajos previos para varias etapas de procesamiento del componente, utilizando técnicas de análisis de perfil de línea obtenidos a partir de experimentos difracción de Rayos X de alta energía y de difracción de neutrones. En el trabajo realizado por M. Morán, M. A. Vicente Álvarez, et al., los valores reportados para el material de tubo extrudado resultaron en densidades $\rho = 0.2 \pm 0.07 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, aumentando el orden de magnitud para el material laminado, con un 20% de deformación plástica acumulada, en valores de $\rho \sim 10 \pm 0.07 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, y disminuyendo nuevamente para el material sometido al proceso de recocido, donde se encuentra presente una densidad de dislocaciones remanente que depende de la temperatura de recocido y de la duración del tratamiento térmico al que fue sometido el material. Los valores reportados para dicha densidad de dislocaciones remanente corresponden a una densidad $\rho = 1.0 \pm 0.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, para tratamientos térmicos realizados a 400°C durante 24hs, disminuyendo hasta valores de $\rho = 0.1 \pm 0.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, para tratamientos térmicos realizados a 450°C durante 24hs [19-20]. Más aun, el tipo de contribuciones de dislocaciones presentes fue estimada mediante un método propuesto por Ungar et al. [21-24], desarrollado para cristales hexagonales. En dicho método, once tipos diferentes de dislocaciones se agrupan en tres familias de acuerdo con sus respectivos vectores de Burgers; las dislocaciones de tipo $\langle a \rangle$ incluyen aquellas que presentan vectores de Burgers $\mathbf{b} = \langle 2\bar{1}10 \rangle$, las de tipo $\langle c + a \rangle$ están asociadas a vectores $\mathbf{b} = \langle \bar{2}113 \rangle$ y finalmente las de tipo $\langle c \rangle$ se asocian a vectores $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$. Los resultados más precisos en la caracterización de los tipos de dislocaciones presentes se obtuvieron mediante los experimentos de DRX de alta energía, resultado en una contribución mayoritaria en la población de las dislocaciones de tipo $\langle a \rangle$, con valores de $(88 \pm 5) \%$, mientras que las de tipo $\langle c + a \rangle$ presentan una menor participación correspondiente al $(9 \pm 5) \%$ y finalmente las de tipo $\langle c \rangle$ presentan una contribución despreciable en términos estadísticos con un valor de $(3 \pm 3)\%$ [19, 20]. Las proporciones estimadas de tipos de dislocaciones $\langle a \rangle$, $\langle c + a \rangle$ y $\langle c \rangle$, para el material de tubo de presión deformado, resultaron en valores coherentes respecto de las predicciones

realizadas utilizando modelos de micro-plasticidad [25], donde es un resultado conocido para las aleaciones de Zr que el sistema de deslizamiento más blando corresponde el modo de deslizamiento piramidal de tipo $\langle a \rangle$, seguido por el modo prismático $\langle c + a \rangle$. Para revisar los conceptos básicos de deformación y sistemas de deslizamiento se presentan dos apartados en los APÉNDICES B Y C.

Es relevante mencionar que los datos obtenidos para la caracterización del material con la utilización de las técnicas de DRX de alta energía y de difracción de neutrones, por métodos de transmisión, son de una importante estadística y en términos de componentes estructurales de aleaciones de Zr, en particular del tubo de presión de Zr-2.5%Nb, involucran la estadística de muchos granos.

Por el contrario, una técnica complementaria a partir de la que resulta una caracterización localizada de la densidad de dislocaciones con estadística de pocos granos, pero de más directa observación, es la microscopia electrónica de transmisión. En trabajos previos han sido reportados valores densidades de dislocaciones para el material de tubo de presión de tipo $\langle a \rangle$ y $\langle c \rangle$ resultando en valores de $\rho_a \leq 5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ y $\rho_c \leq 2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, en el caso del material extrudado [26]. Cabe destacar que dichos valores se encuentran dentro de los márgenes de la especificación del diseñador de tubos de presión AECL [27].

Es relevante mencionar que la distribución de dislocaciones no es homogénea en los granos de la microestructura, variando según su orientación cristalográfica. Dicho fenómeno se ve representado en la construcción de figuras de polos generalizadas, tales como las figuras construidas a partir del ancho de los picos de difracción (en inglés denominado *Full Width Half Maximum*, “FWHM”), donde esta variable es graficada en la representación clásica de figuras de polos convencionales, utilizadas para la representación de la textura cristalográfica. En el trabajo presentado por M. Morán, M. V. Álvarez, et al., donde se estudiaron las densidades de dislocaciones en el material de tubo de presión en distintas condiciones de procesamiento, se reportó la presencia de subestructuras en las figuras de polos en figuras de polos generalizadas de FWHM de los planos basales de primer y segundo orden, ((0002) y (0004) respectivamente), para el material laminado (20% de deformación plástica acumulada). Dichos resultados indican la presencia de una distribución heterogénea de defectos que depende de la orientación de los cristales en el material [19]. El concepto de figuras de polos generalizadas y figuras de polos de la variable FWHM será descripto en mayor detalle en la Sección III.1.

I.4.3. Tensiones residuales

Continuando la descripción de la fase α -Zr del tubo de presión, es importante mencionar que esta presenta una gran anisotropía en términos de sus propiedades elásticas y plásticas, tales como la expansión térmica, la deformación y crecimiento por irradiación y la probabilidad de precipitación de hidruros. Esta anisotropía en conjunto con la presencia de la textura preponderante en el tubo, dan un contexto adecuado para la generación de tensiones intergranulares con dependencia en la orientación de los granos, que puede afectar las condiciones de operación del componente en servicio. Previamente hemos mencionado, pero vale la pena remarcar que el tiempo de vida en servicio del tubo de presión, en condiciones de irradiación, depende fuertemente de varios parámetros metalúrgicos tales como la composición química de la aleación, la microestructura del componente, la textura cristalográfica, la densidad de dislocaciones y las tensiones residuales que fueron inducidas en el material en el proceso de manufactura [28].

En el caso particular de las tensiones residuales, estas se clasifican según la escala de longitud en la microestructura que se ve afectada por las mismas, esto es, las *tensiones de tipo I*, denominadas *macro-tensiones*, se extienden a través de varios granos ($\sim$ mm), las *tensiones tipo II*, llamadas comúnmente *tensiones inter-granulares*, varían entre grano y grano, y las *tensiones tipo III*, denominadas *tensiones intra-granulares*, corresponden a los defectos locales que varían dentro de los granos. Las *tensiones tipo II y III* se denominan colectivamente *micro-tensiones*.

Cabe destacar que las *tensiones inter-granulares* pueden presentar dependencia con la orientación de los granos, significando esto que la magnitud de las *tensiones tipo II* presentes dentro de un grano pueden variar según la orientación de dicho grano respecto de las direcciones del espécimen. En el caso particular de interés de los materiales policristalinos, las *tensiones inter-granulares* pueden generarse a partir de incompatibilidades de deformación y tensión en los granos que presentan distintas orientaciones cristalográficas. Este fenómeno se produce en los procesos mecánicos o termo-mecánicos de deformación de los componentes, debido a la anisotropía plástica o térmica entre granos con distintas orientaciones [29-31].

A modo de representación, en la figura I.11 se presenta un esquema de la superposición de tensiones residuales en un material bifásico real, mostrando el alcance de las *macro-tensiones* y *micro-tensiones* presentes en el mismo [32].

Una descripción detallada de los conceptos que permiten el cálculo de las tensiones intergranulares será presentada en el Capítulo III, mientras que los resultados obtenidos serán presentados en el Capítulo V. Se abordará también una discusión detallada de estos resultados en el Capítulo VI, siendo uno de los aportes más importantes presentados en esta tesis de doctorado.

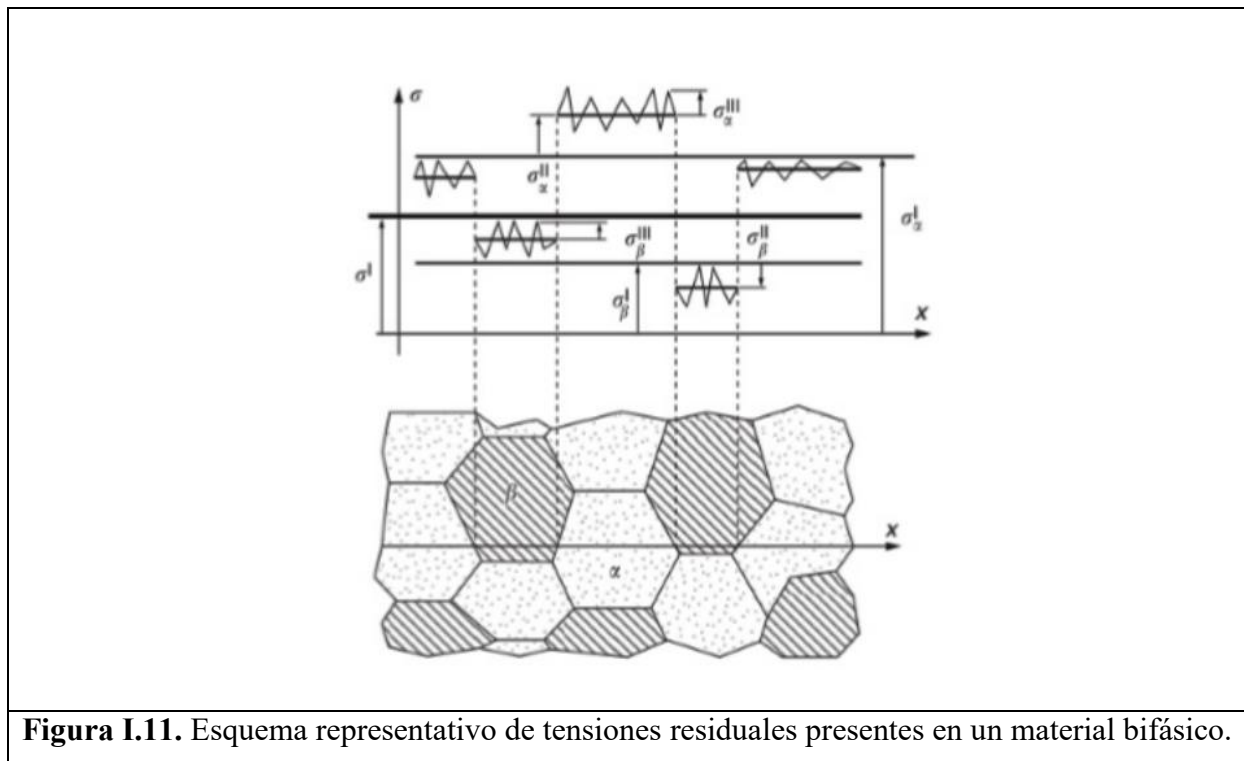


Figura I.11. Esquema representativo de tensiones residuales presentes en un material bifásico.

1.4.4. Caracterización de las variables dependientes de la orientación en trabajos previos

Trabajos previos realizados sobre la microestructura del tubo de presión examinan los cambios en la microestructura, la textura, las tensiones residuales macroscópicas, bajo distintas condiciones de procesamiento de los tubos, incluyendo los procesos de extrusión en caliente y laminado en frío [15-17]. Los resultados indican que la microestructura permanece sin grandes alteraciones en el proceso de deformación [13-17]. Más aun, el proceso de extrusión en caliente imprime una textura cristalográfica distintiva en el componente, preponderantemente transversal, la cual presenta únicamente cambios sutiles por debajo del 30% de deformación plástica acumulada [13, 47-48].

En cuanto a la densidad de defectos, ya fue mencionado que se reportaron resultados experimentales obtenidos en experimentos de difracción en grandes instrumentos, para distintas

etapas de procesamiento del material de tubo de presión. Dentro de estos resultados, la presencia de estructuras inhomogéneas en las figuras de polos generalizadas de la variable ancho de los picos de difracción (*FWHM*), representa que la variable metalúrgica de la densidad de defectos muestra una dependencia con la orientación de los granos cristalinos en el material [19].

En término de las tensiones residuales estudiadas en material de tubo de presión, se han reportado resultados sobre el material laminado, el cual presenta tensiones residuales macroscópicas de compresión en las direcciones principales circunferencial y axial del tubo, con valores pertenecientes al rango de -150 MPa a -50 MPa [28]. Sin embargo, en término de la caracterización de las tensiones inter-granulares en función de la orientación de los granos, se han encontrado trabajos previos en donde otros materiales con estructuras cristalinas cubicas fueron estudiados, tales como aceros [29-31], pero no se han encontrado estudios detallados sobre materiales de estructura hexagonal. Este hecho motivo el desarrollo de un método de cálculo de tensiones inter-granulares en función de la orientación de los granos cristalinos, para materiales hexagonales, desde el punto de vista teórico, desde la implementación desde un lenguaje de programación que dé lugar a la realización de dichos cálculos, y desde el punto de vista de la aplicación de este método para el cálculo de las tensiones inter-granulares para el material de tubo de presión en distintas condiciones de procesamiento. Las etapas de este desarrollo dan lugar al cuerpo principal de estudio de este trabajo original de tesis, y se encuentran validadas en la primera publicación científica de realizada en este marco de investigación [16].

1.5. Motivación de la tesis

En el marco del proyecto de re-entubamiento de la CNE, el estudio del material de tubo de presión tiene gran relevancia. El estudio detallado de las variables microestructurales y metalúrgicas del material dan lugar a la optimización de la vida útil de este componente en servicio. Más aun, el aporte en conocimiento en términos del componente estructural permitió completar parte del ciclo de producción de los tubos de manera autónoma y autosuficiente en nuestro país.

Mencionado el contexto, esta tesis se centra en el estudio del efecto de la deformación que es producida por el proceso de laminación en frío, en términos de las variables de caracterización

del material. En particular, en esta tesis se aborda un estudio completo de las variaciones en la microestructura, la textura cristalográfica, las variables asociadas a defectos cristalinos, la micro-deformación de la red y las tensiones inter-granulares, como función de la orientación de los cristales dentro de los granos del material policristalino, descriptas en términos de la deformación plástica acumulada en el proceso de laminación y en las etapas de producción del componente. Se presentan resultados originales reportados por primera vez para este material con estructura hexagonal de la fase mayoritaria y también se presentan resultados originales de las fases minoritarias. Se presenta el método de inversión a partir del cual se calculan satisfactoriamente las tensiones inter-granulares como función de la orientación. Todo lo descrito tiene la motivación de comprender los mecanismos de degradación que se presentan en torno a estas variables mencionadas. Es de gran importancia el análisis de la distribución de tensiones en función de las orientaciones cristalográficas para predecir el comportamiento del componente bajo condiciones operativas extremas y enriquecer el conocimiento en términos de los mecanismos de degradación.

1.6. Metodología y organización de la tesis

Este trabajo de tesis comienza con una introducción detallada al material de tubo de presión, orientada a presentar las particularidades de dicho componente y las variables de interés de estudio (Capítulo I). A continuación, se presenta la caracterización microestructural del material (Capítulo II). Luego, se continua con un capítulo de introducción a las variables específicas que deben ser abordadas para el estudio de las tensiones inter-granulares (Capítulo III). Se continua con la presentación de todos los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis en el Capítulo IV. La Sección IV.1 corresponde a los resultados obtenidos mediante técnicas DRX de laboratorio. La Sección IV.2 contiene los datos obtenidos a partir del experimento DN realizado en VULCAN. La Sección IV.3 se refiere a los resultados obtenidos en el experimento DRX, llevado a cabo en APS. En el Capítulo V se presentan los resultados novedosos de la función SODF para los datos obtenidos a partir de ambos experimentos. Luego, se continua con el Capítulo VI donde se aborda el análisis y discusión de dichos resultados obtenidos para los experimentos realizados. Finalmente, el Capítulo VII resume las conclusiones más relevantes obtenidas a partir de este trabajo de tesis.

II. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE MATERIAL DE TUBO DE PRESION

II.1. Material de estudio y condiciones de proceso de deformación plástica

Nuestro material de estudio corresponde a tubo de presión de Zr-2.5% Nb, en distintas condiciones de procesamiento. Por un lado, se estudiará el material extrudado y por otro lado se examinará el material deformado mediante un proceso de laminación plana realizado en el CAE – CNEA (Sección I.3). En la Figura I.10 se presenta la laminadora plana con la que se realizó el proceso de laminación en pasos sucesivos de 5% de deformación plástica acumulada, con el objetivo de realizar la caracterización del material de tubo de presión en términos de la deformación plástica acumulada. A continuación, se describen los detalles de la construcción de muestras a ser utilizadas en los distintos ensayos realizados.

II.2. Confección de especímenes

A partir del material de tubo de presión extrudado, se procedió con el corte de tres lonjas de tubo de 100mm de largo en la dirección axial del tubo y de 20 mm de ancho, con el espesor dado por el correspondiente tubo extrudado (6mm). Se procedió realizando un proceso de maquinado a cada una de las lonjas, para obtener cupones con superficie plana, compatibles con el proceso de laminación plana. A partir de los tres cupones maquinados, se confeccionaron tres series de seis muestras cada una, deformadas con pasos sucesivos de deformación plástica, que fueron utilizadas para construir especímenes para distintos ensayos de caracterización de materiales (Secciones II.3 y II.4) y en particular para realizar el experimento de difracción de neutrones (Sección IV.2). En cada una de las series se obtuvieron muestras con deformación plástica acumulada del 5%, 10%, 15%, 20%, 25% y 30%, relativa a la reducción de área transversal. En la Tabla II.1 se presentan los espesores obtenidos en los seis pasos sucesivos de laminación plana, para cada una de las tres series. En la Tabla II.2 se presenta la nomenclatura de las muestras correspondientes a la serie 1 utilizada para los ensayos de caracterización. Cabe aclarar que algunas de las muestras debieron ser utilizadas para los pasos subsiguientes de deformación y por lo tanto no se encuentran presentes en todos los ensayos.

Tabla II.1. Espesores de lonjas de material de tubo de presión (series 1, 2 y 3) en proceso de laminación plana (6 pasos)

N° Serie /Espesor [mm] ($\pm 0,02$)	espesor extrudado	espesor 1	espesor 2	espesor 3	espesor 4	espesor 5	espesor 6
1	4,46	4,24	4,01	3,79	3,57	3,35	3,12
2	4,60	4,37	4,14	3,91	3,68	3,45	3,22
3	4,62	4,39	4,16	3,93	3,70	3,47	3,23

Tabla II.2. Nomenclatura de las muestras de tubo de presión correspondientes a la serie 1 utilizada para los ensayos de caracterización

N° Serie .N° Paso laminación	Nomenclatura de Muestras:	Secciones
1.0	As_received	Axial y Tangencial
1.1	def5	Axial y Tangencial
1.2	def10	Axial y Tangencial
1.3	def15	Axial y Tangencial
1.4	-	-
1.5	def25	Axial y Tangencial
1.6	def30	Axial y Tangencial

II.3. Micrografías SEM

Para realizar la caracterización microestructural se confeccionaron doce muestras metalográficas, seis muestras correspondientes a las secciones con normal axial y seis muestras correspondientes a las secciones con normal tangencial (ver nomenclatura en Tabla II.2). Se realizaron cortes paralelos a las direcciones principales del tubo y se montaron los especímenes en resina epóxica. En la figura II.1 se presenta un esquema representativo del montaje de muestras para una sección del tubo, y las muestras confeccionadas a partir de las lonjas laminadas fueron montadas respetando la misma disposición. Las muestras fueron pulidas mecánicamente con granulometrías desde 600 hasta 2400, y fueron atacadas químicamente con una solución de ácido nítrico (47%), agua destilada (50%) y ácido fluorhídrico (3%) para lograr el revelado de la microestructura.

Las metalografías fueron tomadas utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI-Quanta 200, perteneciente al Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Gerencia de Materiales perteneciente al Centro Atómico Constituyentes (CNEA).

Se presenta a continuación la Figura II.2 con las micrografías SEM obtenidas para los especímenes de la serie 1. En las primeras dos filas se presentan las micrografías de las seis muestras con sección axial y en las últimas filas (filas 3 y 4) se muestran las micrografías correspondientes a las seis muestras con sección tangencial. Las columnas en la figura muestran

la evolución de la microestructura para las distintas muestras en los sucesivos pasos de laminación, en términos de la deformación plástica acumulada en el proceso (muestras; as_rec, def5, def10, def15, df25 y def30). Para ambos conjuntos de micrografías, la primera línea corresponde a un aumento de 12000X y la segunda línea a un aumento de 24000X. Se presentan ambas series de fotos de cada sección para poder visualizar en el caso del menor aumento, mayor superficie representativa de la microestructura de la muestra, y en el caso del mayor aumento, mayor detalle de la morfología de las fases en la microestructura.

En términos de la microestructura de tubo de presión, se revela la estructura de bandas características compuestas por la fase α -Zr (negro) y β -Zr (blanco), alongadas en la dirección axial del tubo (Figura II.2, filas 3 y 4). A su vez, es evidente la disminución del ancho medio de la fase α -Zr a medida que aumenta la deformación plástica acumulada en las muestras a través del proceso de laminado, observado a partir de ambas secciones, axial (filas 1, 2) y tangencial (filas 3, 4). El material extrudado presenta un valor medio de ancho de fase α -Zr de $0.5 \pm 1\mu\text{m}$, disminuyendo a un valor de $0.3 \pm 1\mu\text{m}$ para la microestructura con 30 % de deformación plástica acumulada, valor que es comparable con el ancho de fase correspondiente a la microestructura del material de tubo de presión terminado. Los valores medios del ancho de fase α -Zr y su dispersión estándar fueron determinados en un área elegida de $1\mu\text{m}^2$ a partir de las secciones con normal en la dirección axial (aumento de 24.000X), mediante herramientas de software de microcopia [7, 34-36].

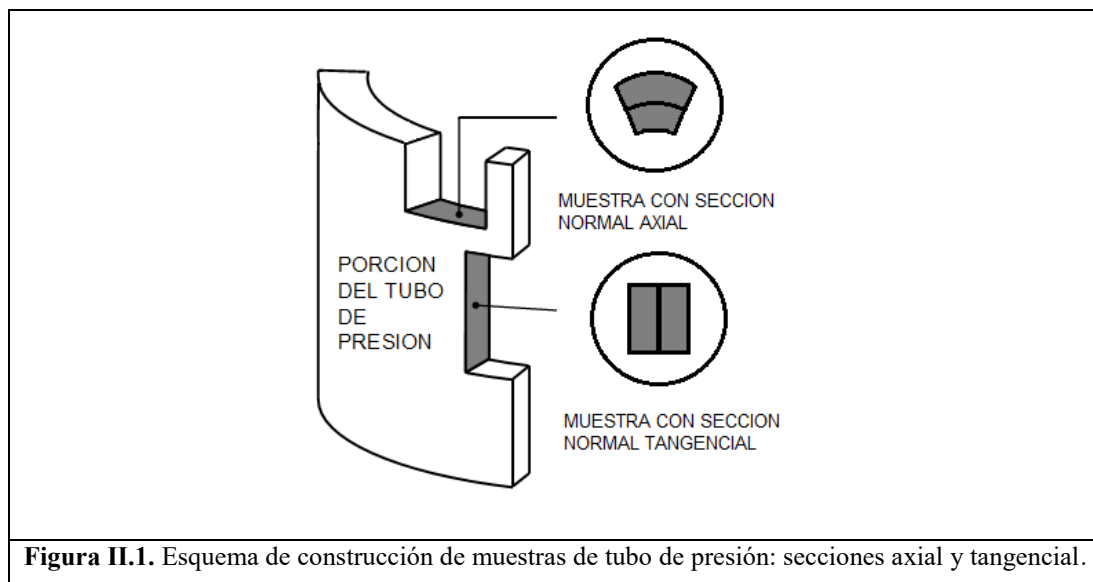


Figura II.1. Esquema de construcción de muestras de tubo de presión: secciones axial y tangencial.

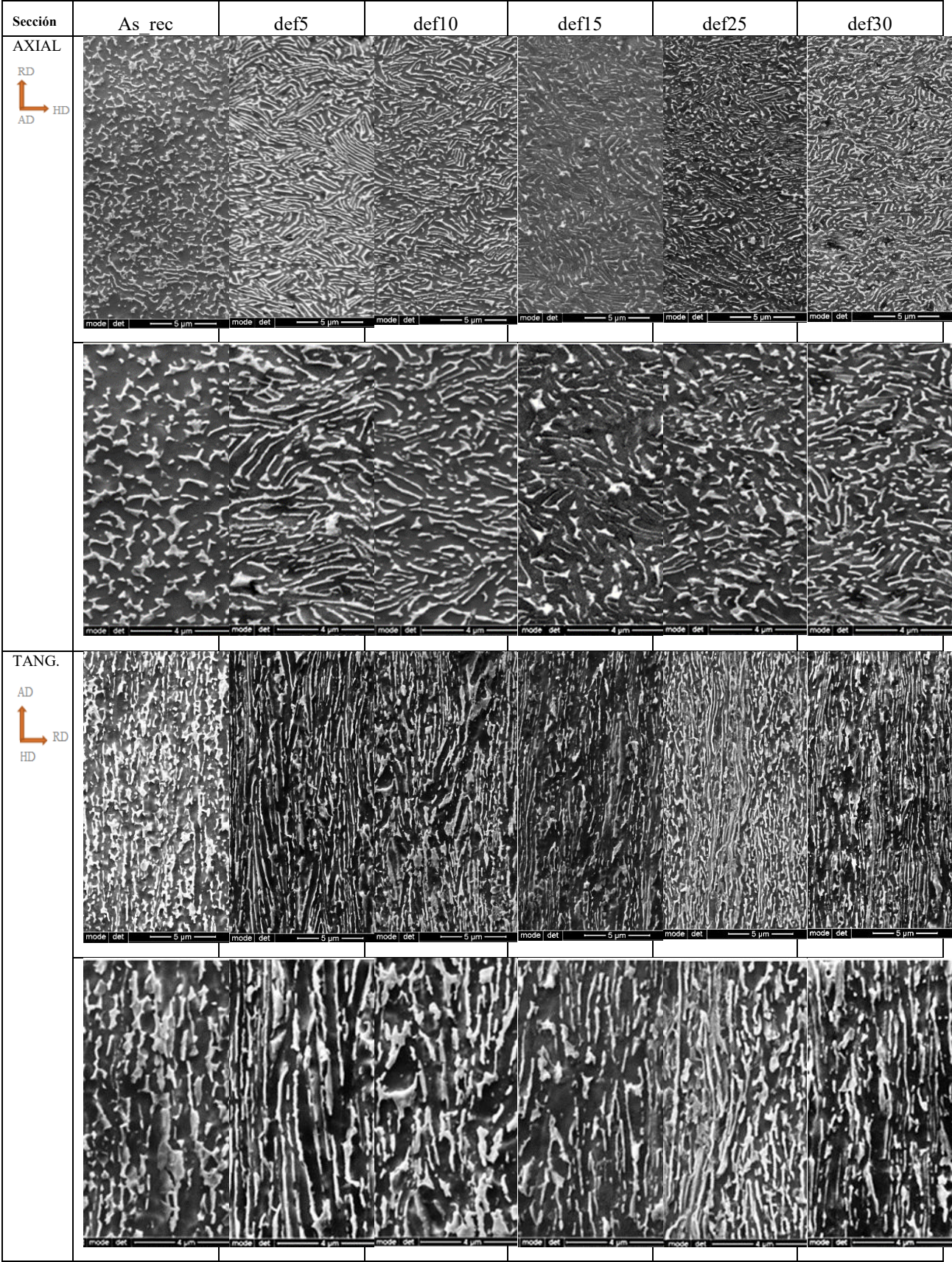


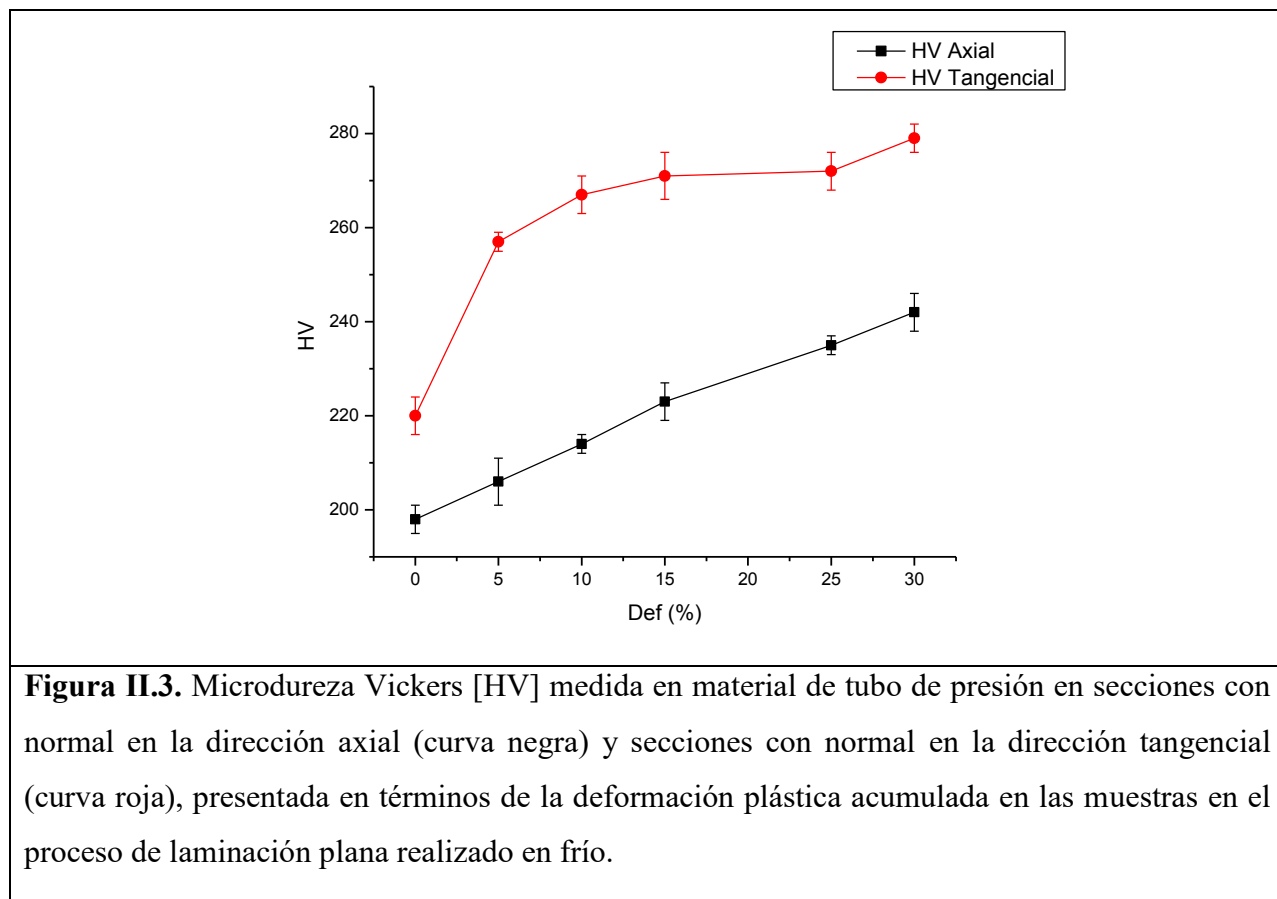
Figura II.2. Micrografías SEM de material de tubo de presión extrudado (muestra as_received) y deformado mediante proceso de laminación plana en frío (muestras def5, def10, def15, def25 y def30), obtenidas con microscopio electrónico de barrido SEM FEI-Quanta 200 (GME-CAC-CNEA). Las filas 1 y 2 corresponden a la sección axial del tubo (magnificaciones 12000X y 24000X) y las filas 3 y 4 corresponden a la sección tangencial del tubo (magnificaciones 12000X y 24000X).

II.4. Microdureza Vickers

Para realizar la caracterización de propiedades mecánicas de las muestras de tubo de presión, se midió la microdureza Vickers utilizando un microdurómetro Shimadzu, según la norma ASTM E384-16. Los resultados se presentan en la tabla II.3. Los valores de microdureza resultantes para las secciones con normal en la dirección axial corresponden al rango 198 ± 3 HV (material extrudado) a 242 ± 4 HV (material 30% deformado), mientras que para las muestras con normal en la dirección tangencial los valores resultaron en el rango 220 ± 4 HV a 279 ± 3 HV, en acuerdo con otros trabajos de investigación de este material realizados en el grupo [7, 35-36]. Tal como se esperaba, los resultados corresponden a una secuencia donde los valores de microdureza se incrementan acorde aumenta la deformación plástica en el material y a su vez presentando mayores valores en la sección tangencial respecto de la sección axial. A continuación, se presenta la figura II.3 para una mejor visualización de los valores de microdureza en ambas secciones del tubo.

Tabla II.3. Muestras de material de tubo de presión; nomenclatura, cálculo de deformación plástica por paso de laminación, deformación plástica acumulada (%) y microdureza [HV] de secciones del tubo con normal axial y tangencial (ver Tabla II.1 de espesores (t), Serie 1).

Muestras de material de tubo de presión	as_received	def5	def10	def15	def20	def25	def30
Deformación $\epsilon=(t_1-t_2)/t_1$	0	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07
Deformación acumulada %	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%
HV sección con normal axial (HV)	198 ± 3	206 ± 5	214 ± 2	223 ± 4	-	235 ± 2	242 ± 4
HV sección con normal tangencial	220 ± 4	257 ± 2	267 ± 4	271 ± 5	-	272 ± 4	279 ± 3



III. TENSIONES INTER-GRANULARES Y DENSIDAD DE DEFECTOS COMO FUNCION DE LA ORIENTACION

III.1. Introducción de ODF, SODF, DD_ODF: ¿Qué son?

En la presente sección se encuentran definidos los conceptos básicos sobre funciones distribución dependientes de la orientación que serán utilizadas para la descripción de los resultados experimentales y la contribuciones en términos de análisis más relevantes de este trabajo: la textura, la deformación cristalina, la densidad cualitativa de defectos y las tensiones inter-granulares, determinadas para distintas condiciones de procesamiento del material de tubo de presión, como funciones dependientes de la orientación de los cristales dentro de los granos del material.

III.1.1 Función distribución de orientaciones (ODF)

Para realizar una caracterización unívoca de la textura cristalina es necesaria la *función distribución de las orientaciones del cristal* (en inglés, Orientation Distribution Function, ODF). Dicha función no se puede medir en forma directa mediante los métodos usuales de difracción de Rayos X. Sin embargo, experimentalmente es posible obtener las figuras de polos directas de intensidad, que corresponden a las integrales de dicha función. Aquí yace el problema principal en el análisis de la textura, su solución radica en el cálculo de la distribución de orientaciones a partir de las figuras de polos, mediante técnicas matemáticas y computacionales. Estos métodos se basan en minimizar el error entre las figuras de polos teóricas calculadas a partir de una ODF propuesta y las experimentales.

Para comprender el problema subyacente, debemos comenzar con la representación de una rotación mediante los ángulos de Euler. Partimos de una orientación en la que un sistema de coordenadas fijo a un cristal, $K_B = (X', Y', Z')$, es paralelo a un sistema de coordenadas fijo a la muestra $K_A = (X, Y, Z)$. El sistema fijo al cristal es rotado en torno al eje Z' en el ángulo ϕ_1 , luego en torno al eje X' (en su nueva orientación) en un ángulo Φ , y nuevamente en torno al eje Z' (en su nueva orientación) en el ángulo ϕ_2 . La rotación g es entonces representada por los tres ángulos de Euler de la siguiente manera, $g = \{\phi_1, \Phi, \phi_2\}$ (figura III.1). Esta orientación se representa con un punto en el espacio de orientaciones de Euler (figura III.2). Por otro lado, otra forma de representación de una rotación es mediante un eje de rotación y un ángulo de rotación. El eje de

rotación puede darse mediante el vector unitario $\mathbf{d}$, de coordenadas esféricas (θ, ψ) . El ángulo de rotación en torno a la dirección $\mathbf{d}$ es ω . En esta representación se describe la rotación g tal como $g = \{\theta, \psi, \omega\}$. Se puede representar la orientación espacial de la rotación en el espacio esférico de orientaciones (figura III.3) [12].

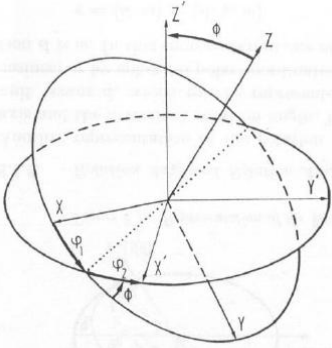
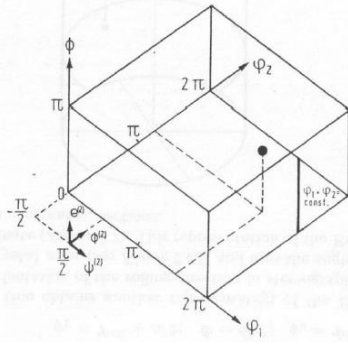
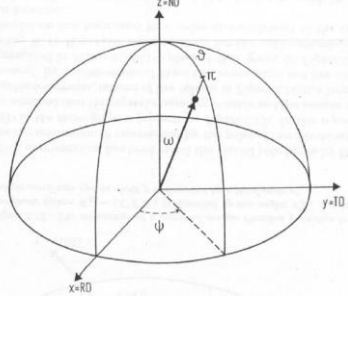
Continuando con la descripción, si denotamos dV a la totalidad de los elementos de volumen de una muestra que poseen la orientación g , perteneciente al elemento de orientación dg Ec.(1) y llamamos V al volumen total de la muestra, luego la función distribución de orientaciones $f(g)$ del volumen se define como Ec. (2) [12]:

$$dg = \frac{1}{8\pi} \sin\Phi. d\Phi. d\varphi_1. d\varphi_2 \quad (1)$$

$$\frac{dV}{V} = f(g).dg \quad (2)$$

Para realizar la estimación de la función $f(g)$ utilizamos herramientas de software tales como el programa MTEX (código MATLAB) mediante el cual se puede ejecutar la estimación de la ODF a partir de los datos adquiridos en las figuras de polos experimentales. Para ello puede especificarse la discretización del espacio de Euler, el funcional que se va a minimizar, el número de iteraciones a ser aplicadas, entre otros parámetros. Se pueden realizar correcciones de contribuciones fantasmas y se puede forzar a la ODF a que tenga un valor nulo en todas aquellas orientaciones que resultaron nulas las figuras de polos. Con respecto a la discretización, la ODF es aproximada por un total de 10^7 componentes unimodales (de una única orientación). El número exacto y la posición de éstos componentes, así como su forma, pueden ser especificados por el usuario [37].

En resumen, la función distribución de orientaciones, ODF, representa la caracterización unívoca de la textura cristalina presente en un material policristalino, su representación está dada en el espacio de Euler, y se presenta en unidades de “multiples of times random” (MTR). La ODF se obtiene mediante el proceso de deconvolución de los datos experimentales obtenidos en las figuras de polos de intensidad integrada, medidas en un experimento de difracción (DRX o DN).

		
Figura III.1. Definición de una rotación mediante ángulos de Euler ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$).	Figura III.2. Representación de una orientación mediante un punto en el espacio de Euler de coordenadas ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$).	Figura III.3. Representación de una rotación mediante las coordenadas (θ, ψ, ω) del eje de rotación $\mathbf{d}$ y el ángulo de rotación ω, en el espacio de orientaciones esférico

III.1.2 Función distribución de orientación de tensiones (SODF)

Para abordar la definición de la función distribución de orientación de tensiones, en inglés *Stress Orientation Distribution Function* (SODF) es muy relevante tener presente el fenómeno que da lugar a su origen. Las tensiones residuales a nivel microscópico entre los granos cristalinos presentes en diferentes fases de un material, surgen a partir de la presencia de incompatibilidades mecánicas entre los granos cristalinos presentes en las diferentes fases, o también debido a granos con orientaciones cristalinas distintas dentro de una misma fase del material. Ambos casos dan lugar a la presencia de tensiones residuales que dependen de la orientación de los granos, y por lo tanto son determinadas por la función distribución de orientaciones, ODF, de los granos cristalinos dentro de la fase o material en cuestión. Para poder describir dichas tensiones entre granos es necesario determinar la función de tensiones residuales microscópicas dependiente de la orientación (en inglés *Orientation Dependent Residual Stresses*, ODRS). La función ODRS puede ser cuantificada mediante distintos tipos de métodos de medición, tales como la difracción de rayos X de alta energía (DRX) y la difracción de neutrones (DN), utilizando métodos de deconvolución que serán detallados en las secciones subsiguientes. La función ODRS representa un caso particular de la función distribución de tensiones (SODF), correspondiente al caso en donde no hay tensiones externas aplicadas. Ahora bien, la función SODF, correspondiente al caso general, se define para describir cuantitativamente el campo medio de tensiones residuales microscópicas, como función de la orientación de los granos

cristalinos, representada en el espacio de Euler [29-31]. Una descripción detallada de los fundamentos de cálculo de la SODF será presentada en secciones subsiguientes, así como también los métodos para su obtención.

III.2. Métodos de medición: DN, 3D XRD, EBSD y figuras de polos generalizadas

En la actualidad, las técnicas de difracción son preponderantes en términos de la determinación de la textura cristalina y de las tensiones residuales microscópicas de materiales policristalinos. En términos generales, se suele relacionar el corrimiento de los picos de difracción a los efectos combinados de la presencia de macro-tensiones en conjunto con tensiones inter-granulares presentes en el material, mientras que el ensanchamiento de los picos se suele relacionar con la presencia de defectos o tensiones intra-granulares dentro de los granos. En el caso particular de las macro-tensiones y las tensiones inter-granulares, la separación de ambos efectos no es directa, y para ello se requiere un análisis más profundo y detallado. Como primera aproximación para llevar a cabo este estudio, el corte de un pequeño espécimen, en el orden de los mm, a partir de un componente estructural grande como por ejemplo el tubo de presión, con dimensiones de 6 m de largo y 11 cm de diámetro, llevara a un estado de relajación de las macro-tensiones presentes en el material. Esta hipótesis da la posibilidad de realizar el estudio de las tensiones inter-granulares remanentes en el material.

Ahora bien, la determinación de las tensiones inter-granulares como función de la orientación se realizara mediante el estudio de las figuras de polos generalizadas, que serán definidas en los párrafos subsiguientes. La interpretación de estas figuras no es directa y para ello se requerirá de un método de inversión, que se encuentra descripto en el APÉNDICE H.

Volviendo a la descripción de los métodos de medición, las técnicas de DN y de DRX de alta energía son las elegidas para realizar la caracterización de la textura cristalina, mediante las figuras de polos de intensidad integrada convencionales y para la caracterización de las tensiones inter-granulares mediante la construcción de las figuras de polos generalizadas de deformación. Las figuras de polos de intensidad dan lugar a la construcción de la función ODF. Las figuras de polos generalizadas de deformación permiten la construcción de las funciones SODF.

Las determinaciones de la variable generalizada deformación $\varepsilon(\mathbf{h}, \mathbf{y})$ de los planos (hkl) , en la dirección $\mathbf{y}$ del sistema de coordenadas de la muestra, se realizan utilizando la ley de Bragg

[12,29-31,38] y considerando la distancia inter-planar d_0 como aquella que se encuentra libre de tensión ($\epsilon = \frac{d-d_0}{d_0}$, ver Ec. (3) en Sección III.4.1).

Recapitulando lo descripto, una figura de polos de deformación describe la variable deformación del espaciado inter-planar (Ec 3) de una dada familia de planos cristalográficos en función de la orientación. Para su representación se utiliza un mapa polar de la variable deformación, en función de los ángulos χ y ϕ , que corresponden a los barridos polar y azimutal en la clásica representación de figuras de polos convencionales.

Más aun en términos de las figuras de polos generalizadas, otras variables características medidas en los patrones de difracción pueden ser estudiadas. Una de ellas es el ancho a mitad de altura de los picos (FWHM), y en particular el ancho físico de los mismos (FWHM_{PB}), el cual se relaciona con la magnitud de densidad de defectos presentes en el material para una dada familia de planos cristalográficos particular.

Es decir, es posible también representar la variable ancho físico de los picos en figuras de polos generalizadas, para evaluar los cambios cualitativos en la densidad de defectos según los planos estudiados y en términos de la orientación, mediante la representación clásica de figuras de polos (en inglés, *Physical Broadening Pole Figures*, PBPF). Extrapolando nuevamente el procedimiento mencionado, a partir de estas figuras de polos generalizadas de ancho físico (PBPF) es posible la construcción de la función distribución relativa a la densidad de defectos, conteniendo la información de todos los polos cristalográficos estudiados, como función de la orientación (en inglés, *Defect Density Orientation Distribution Function*, DD_ODF).

Por último, en términos de la descripción de técnicas utilizadas para caracterizar las funciones distribución que dependen de la orientación de los cristales, adentrándonos en la escala del orden de los micrómetros, tamaño característico de las microestructuras de componentes estructurales formados con aleaciones de Zr, existe la técnica de EBSD (en inglés, *Electron Back Scatter Diffraction*) realizada mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido (SEM). La técnica EBSD es capaz de determinar localmente la estructura cristalina y la orientación cristalina sobre una superficie especialmente preparada para realizar las mediciones. En esta metodología un haz de electrones retro-dispersados es colectado luego de haber realizado un proceso de scattering coherente de Bragg. El haz es colectado por el detector en un ángulo solido grande ($\sim 70^\circ$), formando patrones de difracción de electrones retro-dispersados formados por Bandas de Kikuchi [39-40]. Dichos patrones pueden ser analizados para dar la estructura

cristalina y la orientación de los cristales a partir de los cuales ocurrió el proceso de scattering. La técnica EBSD puede ser utilizada para la determinación de estructuras cristalinas que se encuentran presentes en un dado material policristalino y determinar que orientación presentan. Más aun, la técnica EBSD puede ser utilizada para caracterizar el tamaño y la morfología de los granos individuales, la micro-textura del material y las relaciones cristalográficas entre fases. En relación con las funciones distribución descriptas en esta sección, una suma considerable de mapeos con escalas en el orden de los micrómetros es necesaria para construir las figuras de polos convencionales de un dado material y así tener la posibilidad de construir la función ODF de orientación de los cristales. Para ello, varias figuras de polos representativas de los planos principales deben haber sido construidas a partir de las mediciones realizadas [7, 12, 38].

Recapitulando lo descripto en esta sección, existen varias técnicas de difracción que nos permiten realizar experimentos para obtener los cambios en la deformación de las redes cristalinas en el material, cada una de ellas adecuada en distintas escalas espaciales, y que dicha información sea utilizada para el cálculo de las funciones distribución de orientaciones ODF y para las funciones distribución de tensiones tales como la ODRS y la SODF.

III.3. Figuras de polos generalizadas: el problema de la deconvolución

En la sección anterior fue mencionado que las técnicas principales para la determinación de las funciones ODF y SODF se basan en la determinación de dos tipos de figuras de polos; las figuras de polos de intensidad en conjunto con las figuras de polos de deformación de las redes cristalinas de los granos dentro del policristal [16]. Específicamente, las funciones ODF se obtienen mediante métodos establecidos denominados Análisis Cuantitativo de Textura (en inglés, *Quantitative Texture Analysis*, QTA [12]). Por otro lado, los estudios sobre la construcción de la SODF presentan cálculos más engorrosos, son más costosos en términos de tiempos, y son menos comunes. La función que representa a la SODF se obtiene mediante un método de deconvolución que combina la información proveniente de los dos tipos de figuras de polos [29-31].

El método de deconvolución es similar al QTA, pero en el caso del QTA un único parámetro es asociado a la orientación cristalina, en términos de cada orientación descripta en el espacio de Euler, y dicho parámetro es la fracción de volumen [12, 16]. En el caso de la SODF, seis componentes son necesarias para definir el estado de deformación/tensión de un grano,

específicamente, las seis componentes correspondientes a los tensores de deformación/tensión de dicho grano en el policristal. Por lo tanto, seis funciones distribución de orientación deben ser determinadas [16, 29-31].

III.4. Métodos para obtener la SODF

III.4.1. Descripción general

Varios métodos fueron propuestos en la literatura para resolver el problema de la deconvolución con el objetivo de obtener la SODF, así como también la función equivalente en términos de deformación LSDF (en inglés, *Lattice Strain Distribution Function*, LSDF). Autores tales como Y. D. Wang [29-31], H. Behnken [41], M.P. Miller [42-43], N.C. Popa [44] hicieron aportes muy importantes en términos de la obtención de dichas funciones distribución. Todos los métodos propuestos asumen que las diferentes componentes de las funciones SODF y LSDF pueden ser expandidas en series de Fourier. Para cada uno de dichos desarrollos, los coeficientes de Fourier de la expansión en serie son utilizados como parámetros de ajuste, utilizando el método de cuadrados mínimos, donde una expresión analítica de las figuras de polos de deformación se compara con los valores obtenidos en las figuras de polos de deformación experimentales. Cabe destacar que dicho concepto es muy relevante a la hora de construir cada una de las componentes de los tensores de deformación y tensión microscópicos, que describen los campos medios de deformación y tensión en el policristal, en términos de la orientación cristalina representada en el espacio de Euler.

Un método alternativo para estudiar la dependencia con la orientación de las tensiones es a través del estudio de pequeños volúmenes de material utilizando haces de radiación X de sincrotrón altamente colimados. En este método, se producen los denominados “spots de Laue” generados por un pequeño número de granos, los cuales son indexados, y su cambio de forma y posición se sigue traduciendo el volumen medido de difracción (“gauge volume”), en términos de las coordenadas espaciales XYZ a través de la muestra. Un detallado mapa 3D del campo de deformación puede ser construido. Comparado con el método de la deconvolución, esta técnica es directa y tiene la ventaja de poder revelar el campo de deformación dentro de los granos del material. No obstante, con el objetivo de obtener una base estadística de datos de la deformación/tensión en términos de la orientación, largos tiempos de mediciones experimentales son requeridos.

III.4.2. Descripción del método deconvolución para la evaluación de las funciones distribución de orientaciones de deformación y tensión

Los métodos de determinación de las funciones LSDF y SODF se basan en una serie de supuestos desde el punto de vista físico/matemático que se detallan a continuación:

1. Todos los granos con igual orientación cristalina presentan el mismo tensor de deformación.
2. La deformación inter-planar $\varepsilon_{hkl}(\rho, \phi)$ correspondiente a la posición angular (ρ, ϕ) en la figura de polos (hkl) , se estima como el promedio ponderado de la deformación de todos los granos que se encuentran en condición de difracción, considerando como factor de ponderación la fracción de volumen de los granos contribuyentes a dicha deformación.
3. La dependencia de los tensores de deformación/tensión con la orientación, se realiza con una expansión en Serie de Fourier, reduciendo el problema a obtener los respectivos coeficientes de Fourier de dicha expansión.
4. Las muestras que fueron utilizadas para los experimentos de difracción de RX de alta energía y de difracción de neutrones fueron preparadas en pequeñas secciones de tal manera que las macro-tensiones puedan considerarse despreciables en el material (tensiones tipo I descriptas en sección I.4).
5. La suma de las macro-tensiones para todas las fases del material es exactamente igual a cero.
6. La caracterización de las tensiones inter-granulares según los experimentos de DN y de DRX de alta energía fueron realizadas en términos de las fases que se encontraron presentes en los patrones de difracción medidos (detallado en las Secciones IV.2 y IV.3 respectivamente).
7. Los valores de las componentes del tensor de constantes elásticas, para la determinación de las tensiones inter-granulares de la fase α -Zr y las fases minoritarias del material de tubo de presión, se detallan en el APÉNDICE I.

Para introducir el desarrollo de la deformación de una dada familia de planos (hkl) en términos de la orientación se presenta la hipótesis numero 2 expresada matemáticamente como:

$$\varepsilon_{hkl}(\rho, \phi) = \frac{d_{hkl}(\rho, \phi) - d_0}{d_0} = \int_{g_{\perp}} \varepsilon_g(\rho, \phi) f(g) dg / (\int_{g_{\perp}} f(g) \cdot dg) \quad (3)$$

donde $\varepsilon_g(\rho, \phi)$ es la contribución efectiva a la deformación en la dirección (ρ, ϕ) de aquellos granos con orientación g , y la integración es realizada sobre todas las orientaciones $g_{\perp}$ para las cuales las normales (hkl) o $-(hkl)$ apuntan en la dirección (ρ, ϕ) en el sistema de referencia de la muestra.

A su vez, $\varepsilon_g(\rho, \phi)$ puede ser expresado en términos de las componentes del tensor de deformación ε_{ij}^g usando los cosenos directores α_i :

$$\begin{aligned} \varepsilon_g(\rho, \phi) = \sum_{ij} \alpha_i \alpha_j \varepsilon_{ij}^g = & \varepsilon_{11}^g \cdot \cos(\phi)^2 \cdot \sin(\rho)^2 + \varepsilon_{22}^g \cdot \sin(\phi)^2 \cdot \sin(\rho)^2 + \varepsilon_{33}^g \cdot \cos(\rho)^2 + \\ & \varepsilon_{12}^g \cdot \sin(2 \cdot \phi) \cdot \sin(\rho)^2 + \varepsilon_{23}^g \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(2 \cdot \rho) + \varepsilon_{13}^g \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(2 \cdot \rho) \end{aligned} \quad (4)$$

Donde la suma ij va de 1 a 3. Para presentar consistencia en las definiciones de los ángulos (ρ, ϕ) , (ver por ejemplo Figura IV.20.c), tenemos que 1=AD, 2=HD and 3=RD, donde AD corresponde a la dirección axial del tubo, HD a la dirección hoop o transversal y RD a la dirección radial.

Los tensores de deformación ε_{ij}^g y de tensión σ_{ij}^g están vinculados mediante la Ley de Hooke generalizada:

$$\sigma_{ij}^g = \sum_{k,l=1,2,3} c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^g \quad (5)$$

Donde el tensor de cuarto rango c_{ijkl} corresponde a las constantes elásticas monocristalinas.

Ambos tensores de deformación y de tensión son funciones de la orientación de los granos g y como tal cada componente del tensor debe respetar las propiedades de simetría dadas por el grupo especial: $\varepsilon_{ij}^g = \varepsilon_{ij}^{g_o g}$, donde g_o representa a cualquier rotación dentro de dicho grupo espacial.

Al sustituir la Ec (4) en la Ec (3) es posible obtener una relación entre las figuras de polos experimentales (en inglés, *Strain Pole Figures*, SPF) y la función distribución de deformación (en inglés, *Lattice Strain Distribution Function*, LSDF). En forma similar, al remplazar la Ec (5) en la Ec (4) y luego en la Ec. (3), una expresión que relaciona las SPF con la función SODF puede ser obtenida. Para determinar tanto la LSDF como la SODF, el método involucra la expansión de los tensores $\varepsilon_{ij}^g, \sigma_{ij}^g, c_{ijkl}$ y la función ODF, $f(g)$, como series de Fourier en términos de los armónicos esféricos generalizados. De esa manera, para las integrales realizadas sobre $g_{\perp}$ en la Ec (3) se encuentran soluciones analíticas, llevando a una relación lineal de los datos en las SPF en términos de los coeficientes de Fourier del tensor de deformación/tensión. Finalmente, los coeficientes de Fourier son determinados utilizando un método de minimización de cuadrados mínimos.

En el método desarrollado por M. A. Vicente et al. [16], se toman las bases mencionadas del método desarrollado por Y. D. Wang para el cálculo de las funciones distribución [29-31], pero se utilizan las funciones simetrizadas de los armónicos esféricos generalizados, descritas en el libro de Bunge como funciones de expansión [12]. El desarrollo detallado de la expresión para las SPF en términos de dichas funciones se encuentra descrito en el APÉNDICE H. La representación de los tensores de tensión y deformación, en el caso particular de la estructura hexagonal, se encuentran en el APÉNDICE D. Este método implementado para el cálculo de las funciones distribución fue implementado en códigos MATLAB, utilizando varias funciones provistas por la librería de MTEX [37].

IV. DETERMINACION DE LAS FIGURAS DE POLOS GENERALIZADAS POR DIFRACCION EN EL TUBO DE PRESION

IV.1. EXPERIMENTOS DE RAYOS X DE LABORATORIO

IV.1.1. Preparación de muestras para experimentos de difracción

A partir de un tubo de presión extrudado se confeccionaron las muestras para realizar los experimentos de difracción de rayos X de laboratorio. El procedimiento fue detallado en el Capítulo II, donde se mencionó que las lonjas maquinadas de material extrudado fueron sometidas a un proceso de laminación plana, que permitió elaborar muestras con pasos sucesivos de deformación plástica (5% por paso), alcanzando un total de 30% de deformación acumulada. Tal como se detalla en la Tabla II.2, se confeccionaron doce muestras a partir del material extrudado y deformado, correspondientes a las secciones tangencial y axial del tubo. Los detalles particulares de la confección de esta serie de muestras serán descriptos a continuación.

El corte de las muestras se realizó con una cortadora Buelher Isomet 1000- Precision Saw. Las muestras confeccionadas a partir de las secciones transversal y axial, corresponden a la unión de dos secciones de material para cubrir un área superficial de muestra de 1cm x 1cm (área mínima, ver Figura II.1). En todos los casos, independientemente de la sección de la muestra utilizada, se procuró que la profundidad de la misma contara con 2.5 mm de material como mínimo, para armar las inclusiones y evitar inconvenientes en el procedimiento de pulido.

La preparación de muestras para los experimentos DRX de laboratorio constó de un pulido mecánico con papeles SiC hasta llegar a una granulometría de 1200, y posteriormente se realizó un procedimiento de electro-pulido de las muestras. Para realizar el pulido electrolítico se utilizó una fuente de tensión, dos electrodos (muestra y contra-electrodo), que fueron sumergidos en una solución electrolítica de composición de 70% alcohol etílico, 20% glicerina y 10% ácido perclórico. Se utilizó un agitador magnético para beneficiar la homogeneidad en el proceso electroquímico de pulido. Los parámetros generales del electro-pulido corresponden a una tensión aplicada de 12V, la corriente es una variable libre que se ajusta según la tensión aplicada, la temperatura del electrolito se mantuvo a -10C° (enfriado con nitrógeno líquido) para disminuir los tiempos de la reacción y mantener el control del procedimiento de pulido, y el tiempo de electro-pulido total constó de 300 segundos por muestra (5 minutos). La estimación de este tiempo de electro-pulido fue una variable experimental que requirió un

detallado estudio, para lo que se tomó una muestra de prueba, se dividió el tiempo del procedimiento en cuatro etapas y en cada etapa se realizó un estudio de la superficie utilizando técnicas de difracción.

IV.1.2. Caracterización de superficie de muestra electro-pulida

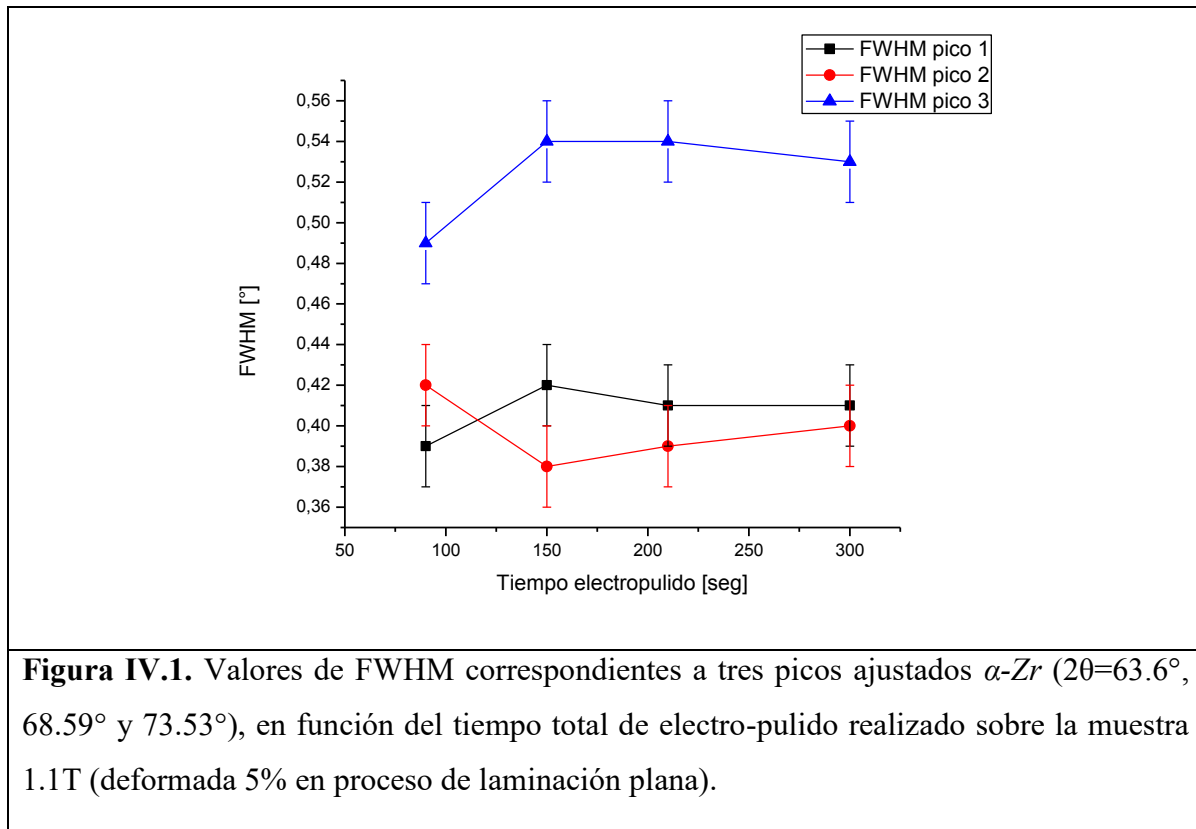
El objetivo de esta caracterización es determinar la uniformidad y sistematicidad del proceso de electro-pulido, con el fin de determinar que no haya un remanente de deformación plástica en la superficie de la muestra, ya sea producto del corte de las muestras o de la etapa de pulido mecánico de las mismas, y que dicha deformación no interfiera en los resultados de micro-deformación que se busca caracterizar dentro del material, mediante las técnicas de difracción que serán abordadas en las secciones subsiguientes.

La metodología consistió en realizar cuatro etapas del proceso de pulido electrolítico, para la muestra de prueba correspondiente a la serie 1, con deformación plástica acumulada del 5%, sección tangencial (nomenclatura 1.1T), con tiempos de electro-pulido de 90 seg, 60 seg, 60 seg y 90 seg. Posteriormente a cada etapa de electro-pulido, utilizando el difractómetro Panalytical-Empyrean (LMFAE- DTC-CAE-CNEA), en la configuración de fases, se procedió a medir un difractograma clásico θ - 2θ en el rango de 62° a 75° , con un paso de $\Delta x = 0.02^\circ$ y un tiempo por paso de $\Delta t = 1 \text{ seg}$, encontrando tres picos correspondientes a la fase $\alpha\text{-Zr}$ ($2\theta=63.6^\circ$, 68.59° y 73.53°), que posteriormente fueron ajustados y caracterizados según sus anchos a mitad de altura (FWHM). Los ajustes fueron realizados con el programa comercial HighScore, tomando los tres picos de interés simultáneamente. A continuación, se presenta la Tabla IV.1 y la Figura IV.1 donde se muestran y grafican los valores de los anchos de los picos (denominados 1, 2 y 3 en orden respectivo) para cada tiempo de electro-pulido correspondiente. El error en la asignación del ancho del pico se considera $\Delta \text{FWHM} = 0,02^\circ$.

A partir de estos resultados podemos observar que los anchos de los picos muestran una tendencia de homogeneización, donde se acota el rango de variación de los mismos en la medida que aumenta el tiempo de electro-pulido. Para los tres picos se encuentra que a partir de los 150 seg de pulido, los anchos de los picos presentan valores comparables, considerando las variaciones dentro del rango del error experimental. Para el tiempo de 300 seg se considera, por lo tanto, que los anchos de los picos se estabilizan y a partir de ello se deduce que la superficie de la muestra se encuentra sin deformación que pudiera enmascarar los resultados del estudio de micro-deformación que se presentan en la sección subsiguiente.

Tabla IV.1. Resultados de FWHM para tres picos α -Zr ($2\theta=63.6^\circ$, 68.59° y 73.53°), en función del tiempo total de electro-pulido realizado sobre la muestra 1.1T (deformada 5% en proceso de laminación plana).

FWHM Pico 1	FWHM Pico 2	FWHM Pico 3	t electropulido [seg]
0,39	0,42	0,49	90
0,42	0,38	0,54	150
0,41	0,39	0,54	210
0,41	0,40	0,53	300

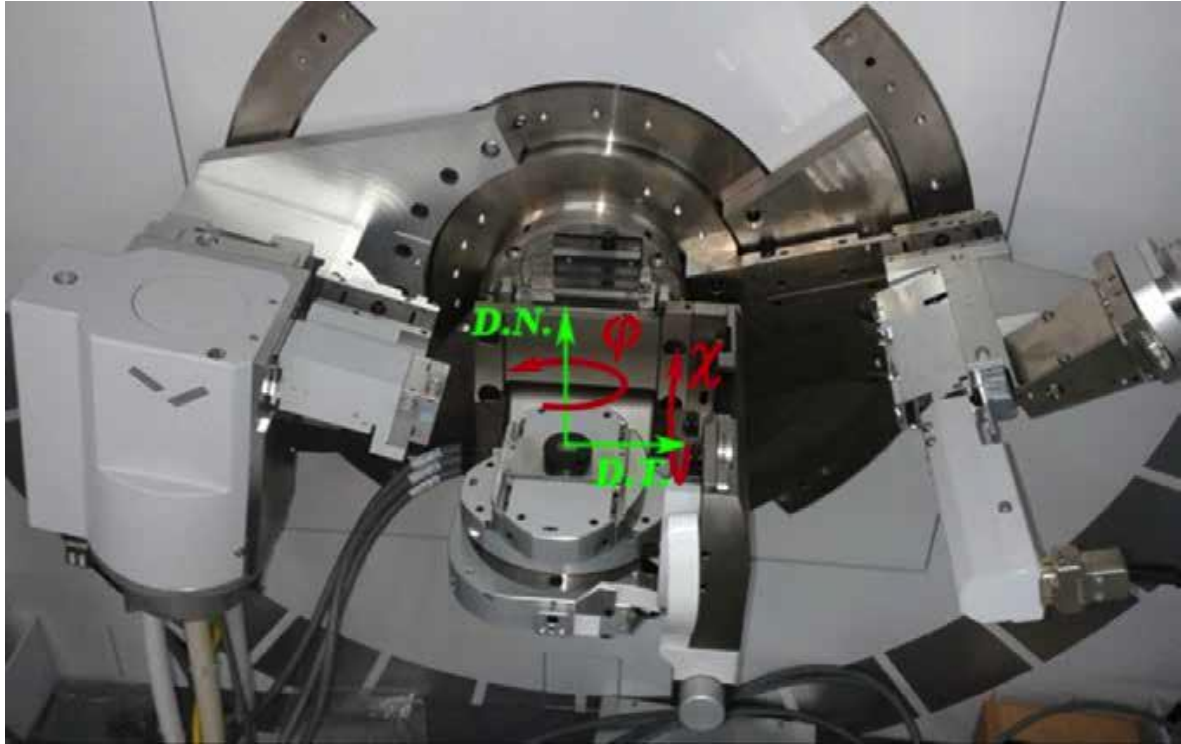


IV.1.3. Construcción de un método de laboratorio para la determinación de figuras de polos de deformación

Mediante las técnicas de difracción de Rayos X (LMFAE-DTC-CAE), se busca construir un método de laboratorio que permita caracterizar las figuras de polos generalizadas de deformación, considerándolo un estudio previo a la realización de los experimentos en los grandes instrumentos de difracción que se presentan en las secciones IV.2 y IV.3.

Una figura de polos de deformación caracteriza la micro-deformación de una dada familia de planos cristalográficos en función de la orientación. Para su descripción se utiliza un mapa polar de la variable deformación ε (Ec3, sección III.2) en función de los ángulos χ y ϕ . Dichos ángulos se pueden reproducir mediante una cuna de Euler perteneciente a un difractómetro de Rayos X de laboratorio (ver Figura IV.2.a y b). La figura de polos tradicional de Intensidad caracteriza la textura cristalina de un material policristalino y su medición nos va a permitir relacionar que familias de planos de la estructura cristalina se encuentran deformados y según la dependencia con los ángulos χ y ϕ , en que orientación se encuentra dicha deformación. Teniendo como referencia las direcciones principales del tubo, y con ello la construcción de muestras para los experimentos de DRX, la información se encuentra vinculada.

El difractómetro de Rayos X Empyrean se emplea realizando experimentos en la geometría de reflexión, y fue utilizado en la configuración de textura. Para ello se utiliza un haz puntual, y la muestra se coloca en la cuna de Euler, con la capacidad de realizar variaciones en los ángulos χ y ϕ . El haz de rayos X es generado por un tubo de cobre ($\lambda=1.5045\text{\AA}$). En la óptica de incidencia se coloca una lente concentradora policapilar con una apertura de 1mm x 1mm. En la óptica de recepción del haz difractado, el difractómetro cuenta con una rendija de apertura programable, colocada con una apertura de 1 mm y una máscara de 20 mm, obteniendo la colimación del haz difractado, que posteriormente es registrado por el detector.



b)

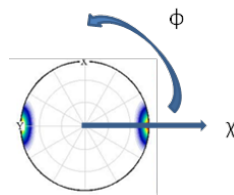


Figura IV.2. a) Geometría de difracción en el instrumento DRX Panalytical Empyrean. De izquierda a derecha se observa el tubo de RX, la lente poli-capilar, el porta-muestras con la cuna de Euler, con una muestra posicionada para medir y la óptica de detección. Se muestran los grados de libertad de movimiento de la cuna, representados por los ángulos χ y ϕ , y las direcciones normal y tangencial de la muestra. **b)** Esquema de figura de polos representada en función de los ángulos de medición χ y ϕ de la cuna de Euler.

Para la construcción de una figura de polos de deformación utilizando la técnica DRX se procede a realizar escaneos clásicos θ - 2θ , en la geometría de Bragg-Brentano, que luego serán dispuestos

en un arreglo que constituye una grilla dada por los valores angulares χ y φ . Para cada escaneo θ - 2θ clásico, se mide la intensidad difractada en función del ángulo 2θ . A partir de ello se realizan los ajustes matemáticos con códigos MatLab especialmente diseñados para este fin y a partir de esto se extraen las variables características de los picos de difracción; la intensidad máxima, el centro, el ancho a mitad de altura, la forma, el área y el espaciado inter-planar, d . Se procede realizando el cálculo de la deformación considerando d_0 de referencia extraído de tablas o como un promedio de datos medidos para una figura completa y demás técnicas. Finalmente se realiza la construcción de la figura de deformación con cada valor obtenido de $\varepsilon = \varepsilon(\chi, \varphi)$.

IV.1.4. Figuras de polos de micro-deformación de patrón con orientación al azar

Para realizar la caracterización de la micro-deformación presente en una muestra patrón con orientación cristalográfica al azar, se utilizó el patrón de Korundum, de óxido de aluminio (Al_2O_3), comúnmente utilizado para la calibración de las posiciones de los picos y los anchos de los mismos en los experimentos de difracción de rayos X de determinación de estructuras cristalinas.

En el caso del presente experimento, se realizaron las mediciones de 25 picos de intensidad en función de 2θ , para cada par de ángulos (χ, φ) , seleccionados para proporcionar una cobertura amplia de la figura de polos. Los ángulos seleccionados para conformar la grilla de la figura de polos se presentan en la Tabla IV.2. Se caracterizaron seis polos de alto ángulo presentados en la Figura IV.3, donde la deformación ε se calculó utilizando el valor de d_0 promedio para cada polo. Los escaneos fueron medidos con un paso de $\Delta x = 0.01^\circ$ y un tiempo por paso $\Delta t = 1$ seg. El tiempo aproximado por medición corresponde a ~ 10 minutos por pico, dando un total de 250 minutos (4hs y 10 minutos) para conformar los 25 escaneos que dan lugar a la construcción de una figura de polos. Es relevante tener presente que los tiempos de medición para realizar una caracterización completa de varias figuras de polos, son largos. Cabe aclarar que en las presentes secciones de resultados las figuras de polos de deformación se construyeron con el sistema de referencia considerando la dirección tangencial del tubo paralela a la dirección saliente de la figura, simplemente para obtener una mejor visualización de los puntos medidos incorporados en la grilla (en general, la convención utilizada presenta la dirección tangencial del tubo hacia la derecha, ver secciones IV.2 y IV.3).

Tabla IV.2. Ángulos (χ , φ) seleccionados para conformar la grilla de medición en la figura de polos de muestra patrón

Angulo polar χ	Angulo azimutal φ
$\chi=0^\circ$	$\varphi=0^\circ$
$\chi=10^\circ$	$\varphi=0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ, 315^\circ$
$\chi=20^\circ$	$\varphi=0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ, 315^\circ$
$\chi=45^\circ$	$\varphi=0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ, 225^\circ, 270^\circ, 315^\circ$

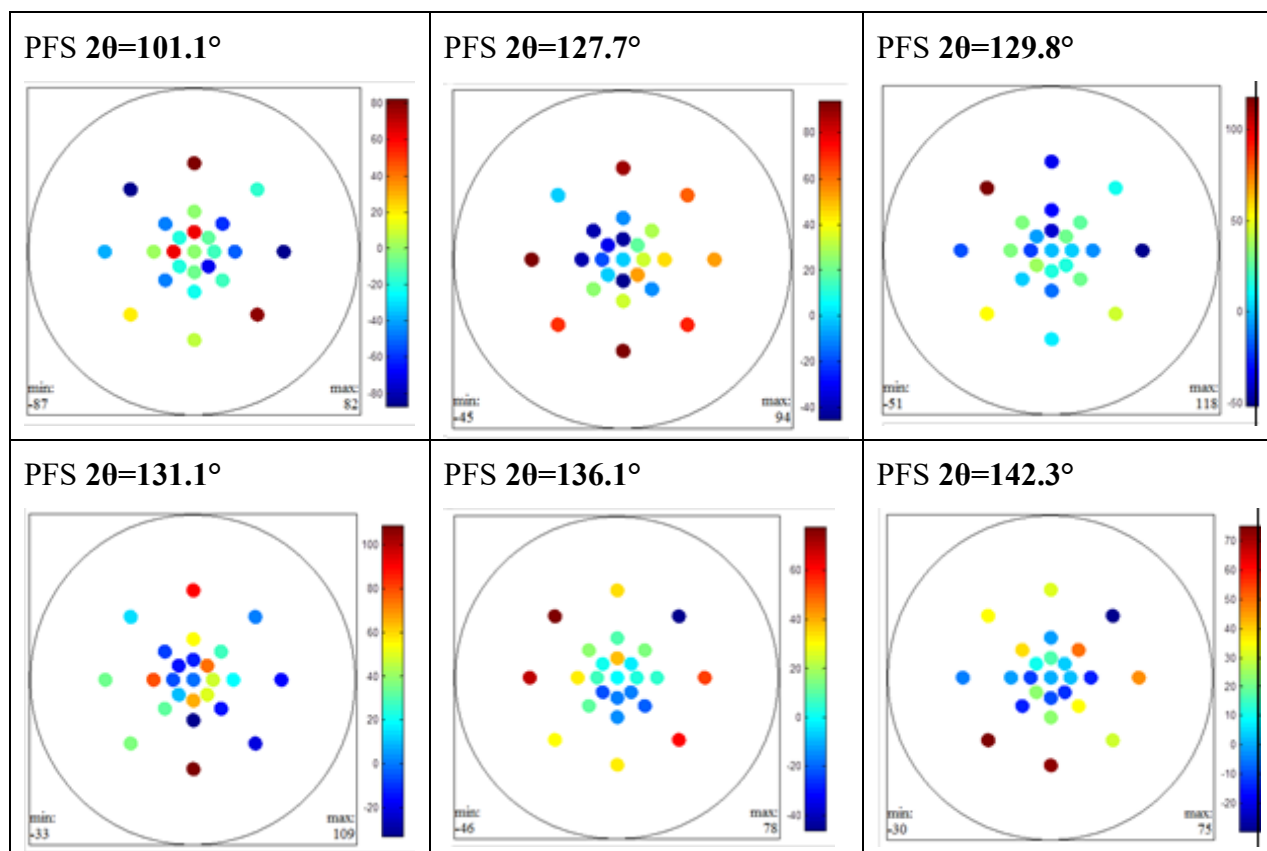
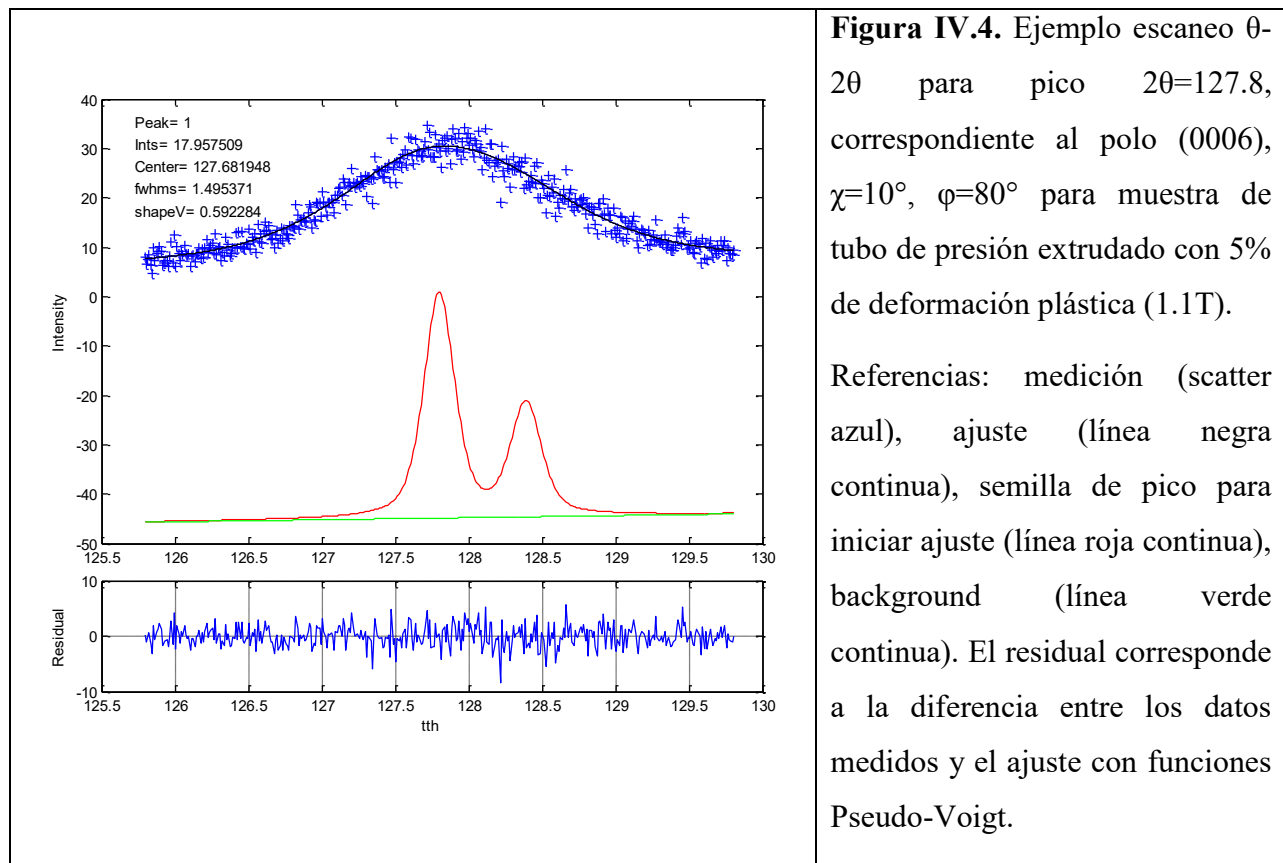


Figura IV.3. Figuras de polos de micro-deformación de patrón de óxido de aluminio (Al_2O_3), con orientación cristalina al azar, caracterizada para seis polos de alto ángulo. Escala presentada en microstrain [$\mu\epsilon$]. Referencia: Dirección tangencial saliente, dirección radial hacia la derecha y dirección axial hacia arriba.

IV.1.5. Figuras de polos de micro-deformación de material de tubo de presión laminado

Se muestra en la Figura IV.4 un ejemplo de un escaneo θ - 2θ realizado para el polo (0006) ($2\theta=127.8^\circ$) en el caso particular $\chi=10^\circ$, $\phi=80^\circ$, a partir de una muestra transversal de tubo extrudado con 5% de deformación plástica (1.1T). Se muestra su respectivo ajuste realizado con códigos MatLab (línea negra continua) y las variables extraídas del mismo. Cada uno de dichos valores permiten la construcción de las figuras de polos de intensidad (Figura IV.5.a) y figuras de polos de deformación (Figura IV.5.b), para esta misma muestra. En este experimento se realizaron 21 escaneos para dar lugar a 21 puntos en las figuras de polos de intensidad y deformación, y esta última está referida al valor de d_0 teórico, sin deformación. Con el fin de caracterizar las diferencias entre el material 5% y 30% deformado, se presentan las figuras de polos de intensidad (Figura IV.6.a) y de deformación (Figura IV.6.b) realizadas a partir de 21 escaneos de la muestra transversal con 30% de deformación plástica acumulada (1.6T). Los ángulos seleccionados para conformar la grilla de medición se presentan en la Tabla IV.3. Los escaneos fueron medidos con un paso de $\Delta x = 0.01^\circ$ y un tiempo por paso $\Delta t = 1$ seg.



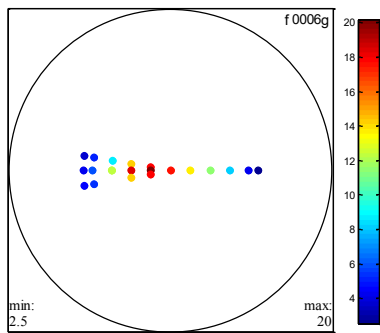
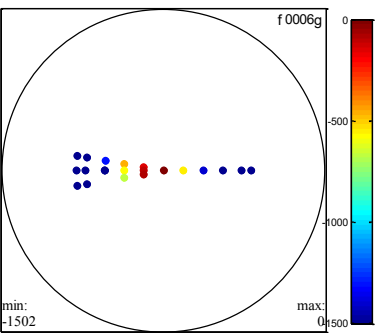
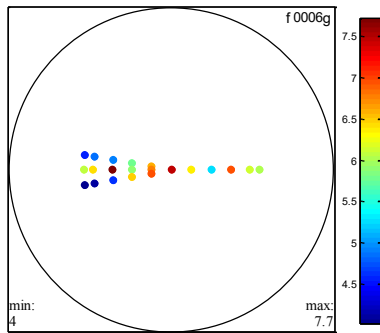
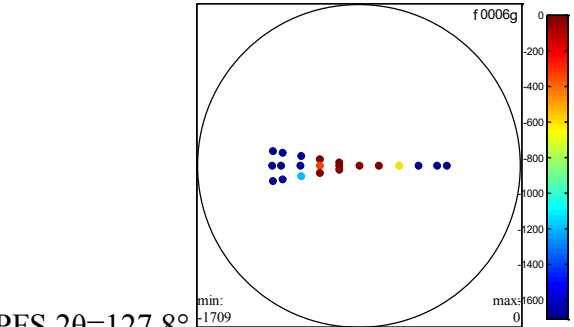
PF $2\theta=127.8^\circ$ 	PFS $2\theta=127.8^\circ$ 
Figura IV.5.a. <i>Figura de polos de intensidad</i> del polo (0006) para muestra transversal de tubo extrudado con 5% de deformación plástica (1.1T). Referencia: Dirección tangencial saliente, dirección radial hacia la derecha y dirección axial hacia arriba. Los escaneos barren línea tangencial-radial.	Figura IV.5.b. <i>Figura de polos de micro-deformación</i> del polo (0006) para muestra transversal de tubo extrudado con 5% de deformación plástica (1.1T). Escala en microstrain [$\mu\epsilon$]. Referencia: Dirección tangencial saliente, dirección radial hacia la derecha y dirección axial hacia arriba. Los escaneos barren línea tangencial-radial.
PF $2\theta=127.8^\circ$ 	PFS $2\theta=127.8^\circ$ 
Figura IV.6.a. <i>Figura de polos de intensidad</i> del polo (0006) para muestra transversal de tubo extrudado con 30% de deformación plástica (1.6T). Referencia: Dirección tangencial saliente, dirección radial hacia la derecha y dirección axial hacia arriba. Los escaneos barren línea tangencial-radial.	Figura IV.6.b. <i>Figura de polos de micro-deformación</i> del polo (0006) para muestra transversal de tubo extrudado con 30% de deformación plástica (1.6T). Referencia: Dirección tangencial saliente, dirección radial hacia la derecha y dirección axial hacia arriba. Los escaneos barren línea tangencial-radial.

Tabla IV.3. Ángulos (χ , φ) seleccionados para conformar la grilla de medición en la figura de polos de muestras de tubo de presión deformadas.

Angulo polar χ	Angulo azimutal φ
$\chi=0^\circ$	$\varphi=0^\circ$
$\chi=10^\circ$	$\varphi=80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 270^\circ$
$\chi=20^\circ$	$\varphi=80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 270^\circ$
$\chi=30^\circ$	$\varphi=80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 270^\circ$
$\chi=40^\circ$	$\varphi=80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 270^\circ$
$\chi=45^\circ$	$\varphi=80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 270^\circ$

IV.1.6. Discusión de resultados

En primera instancia, podemos decir que el método de construcción de figuras de polos de deformación se pudo ejecutar de forma satisfactoria, sin embargo, debe tenerse presente que una gran cantidad de recursos son necesarios para llegar a obtener una dada cantidad de resultados que permitan sacar conclusiones. Los tiempos de medición largos, la utilización del equipo y la metodología de construcción compleja, debe ser tenida en cuenta a la hora de realizar este tipo de experimentos.

Respecto de las figuras de polos de micro-deformación obtenidas para el patrón con distribución cristalográfica al azar se puede decir que todos los polos resultaron en valores dentro del rango - 100 $\mu\epsilon$ y 100 $\mu\epsilon$. Este resultado es excelente en términos de los órdenes de micro-deformación esperados para una muestra patrón, es decir que no presenta deformación plástica. Este rango constituye un orden cero para la comparación de los valores de micro-deformación obtenidos para otros materiales sujetos a procesos de trabajado mecánico. A su vez, la distribución de los escaneos realizados permite una cobertura razonable de las figuras. Cabe remarcar que los valores obtenidos de micro-deformación para todos los puntos en la grilla, no indican ningún patrón de orientación preferencial, en ninguno de todos los polos estudiados.

Con respecto a las mediciones realizadas para el material de tubo de presión extrudado 5% y 30%, se realizaron 21 escaneos en ambos casos, en el entorno del plano tangencial-radial, donde la textura del tubo de presión se concentra (este tema será abordado detalladamente en las secciones IV.2 y IV.3). Se encuentra, en primera instancia, un patrón característico de la micro-

deformación con una distribución de valores en esta línea que depende de la orientación de los granos en el material (a diferencia de los resultados obtenidos para la muestra patrón).

En términos de los rangos de deformación obtenida para los planos basales (Figuras IV.5.a y b), los resultados para el material deformado 5% se encuentran entre $-1500 \mu\epsilon$ a $0 \mu\epsilon$, y para la muestra deformada 30% resultaron en un leve incremento del rango desde $-1700 \mu\epsilon$ a $0 \mu\epsilon$. Se puede decir que los valores obtenidos son adecuados para lo esperado en un proceso de deformación mediante laminación en frío, que llega a un 30% de deformación plástica acumulada (para un mayor desarrollo de este tema ver Sección IV.2, específicamente la figura IV.16 de figuras de polos de deformación, construidas a partir de datos de difracción de neutrones). Centrándonos en la línea de mayor intensidad de la textura (Figuras IV.5.a y IV.6.a), para esta familia de planos, correspondiente a la línea tangencial-radial, estos presentan mayor deformación (en un estado de compresión) en la dirección más cercana a la dirección radial del tubo, disminuyendo progresivamente en la medida que su normal se desplaza hacia la dirección tangencial (Figuras IV.5.a y IV.6.b). Con respecto a comparar los extremos del proceso en términos de deformación, los valores máximos difieren en un 12%, teniendo en cuenta que se trata de material deformado en ambos casos (5% y 30% de deformación plástica acumulada, respectivamente), los órdenes de magnitud de las micro-deformaciones resultan en valores razonables y los cambios no son significativos. A su vez, el incremento en un orden de magnitud respecto de los resultados del patrón, aporta validez al método empleado de caracterización.

El presente método permite establecer un estudio de órdenes de magnitud de la micro-deformación para cada familia de planos dentro del material, según la dependencia de dichos granos con la orientación, y antecede a los grandes experimentos realizados con difracción de neutrones (Sección IV.2) y difracción de Rayos X de alta energía (Sección IV.3).

IV.2. EXPERIMENTO DE DIFRACCION DE NEUTRONES REALIZADO EN EL DIFRACTOMETRO VULCAN

IV.2.1. Objetivo del experimento

Con el objetivo de realizar la caracterización de las variables de la difracción en función de la orientación, tal como fueron introducidas en la sección I.4, y en particular estudiar las tensiones inter-granulares producidas por proceso de deformación plana en material de tubo de presión, se realizó un experimento de difracción de neutrones en la fuente pulsada más intensa del mundo; Spallation Neutron Source, en Oak Ridge National Laboratory (SNS-ORNL), Tennessee, USA. Se utilizó el instrumento VULCAN (Figura IV.7), un difractómetro para realizar estudios de ingeniería en materiales, especialmente diseñado para estudios de deformación, textura y tensiones residuales, que utiliza la técnica de tiempo de vuelo (en inglés, *time of flight*, TOF) a partir de la fuente acelerada de neutrones. Dicho instrumento tiene la capacidad de mapear un volumen de 2 a 600 mm³ de muestra en el orden de los minutos para materiales típicos de estudio de la ingeniería en materiales. (<http://neutrons.ornl.gov/vulcan>)

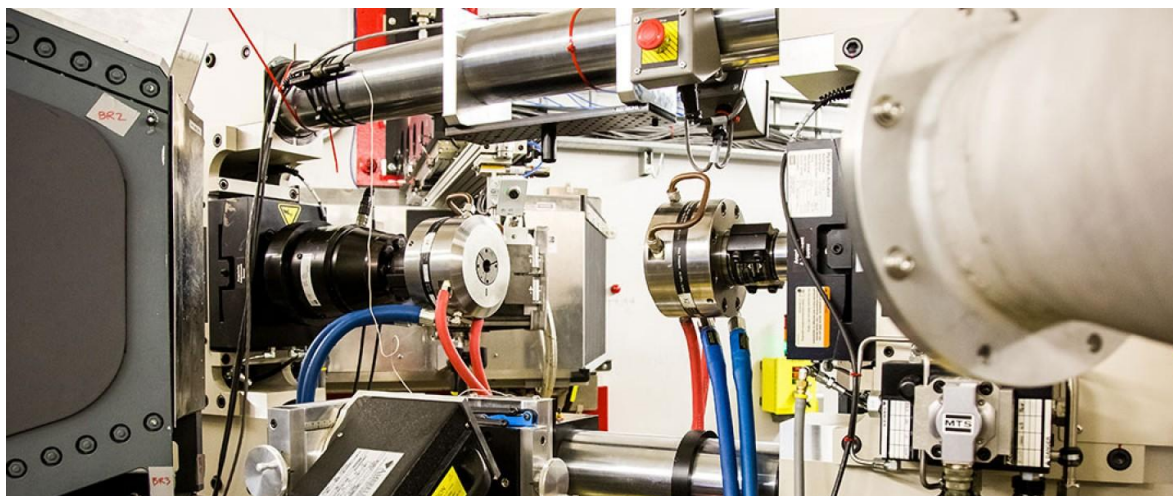


Figura IV.7. Difractómetro VULCAN-SNS-ORNL.

IV.2.2. Preparación de muestras

Partiendo del material de tubo de presión extrudado y deformado mediante el proceso de laminación plana se confeccionaron seis muestras para realizar el experimento de difracción de

neutrones, las cuales fueron denominadas: as_received, def5, def10, def15, def20, def30. En la sección I.3 se introduce el método de deformación plástica correspondiente a la laminación plana y en el Capítulo II se presenta la caracterización del material en las distintas condiciones de deformación.

A partir de las lonjas maquinadas de material de tubo de presión extrudado y deformado en sucesivos pasos de deformación plástica, se construyeron las muestras para realizar el experimento de difracción de neutrones. Para ello se realizó un proceso de maquinado para obtener especímenes de sección cuadrada con 10 mm de lado y espesor dado por las lonjas maquinadas de tubo extrudado o deformado, respectivamente. Los espesores de las lonjas de material de tubo de presión extrudado y laminado en forma plana, en seis pasos de laminación, se presentaron en la Tabla II.1 del Capítulo II, y la serie de muestras utilizada para el experimento de neutrones corresponde a la serie N° 3. Luego, dos especímenes con la misma magnitud de deformación plástica acumulada, provenientes del mismo cupón laminado, debieron ser adheridos para conformar un espécimen de espesor mayor a 6 mm. Esto se debe a que la muestra a medir debe superar el volumen de medición (en inglés denominado “*instrumental gauge volume*”, IGV), establecido como un cubo de lado de 5 mm en este experimento. Esta última etapa del procedimiento de preparación de muestras, fue realizada por el operador del instrumento VULCAN, quien incorporó el material adherente utilizado para resistir la radiación neutrónica. Para ello, las muestras fueron grabadas con un marcador láser, de tal manera de generar una marca superficial pero definitiva, indicando claramente la dirección de laminación correspondiente a la dirección axial del tubo y las direcciones en la superficie perpendicular correspondiente al plano tangencial-radial del mismo. Como un detalle experimental, pero de gran importancia, vale la pena presentar los esquemas de las muestras confeccionadas, la nomenclatura utilizada para cada una de las secciones (Figura IV.8) y un ejemplo de los especímenes ya adheridos para conformar las muestras que fueron medidas en el experimento (Figura IV.9). Es de crucial importancia tener el registro de las direcciones de la muestra respecto de las direcciones principales del tubo en todo momento del experimento, debido a que la información de las variables de la difracción extraídas a partir de una dada sección de la muestra será relacionada con parámetros obtenidos en una dada dirección del tubo.

Nomenclatura de muestra	Sección 1	Sección 2
As_received		
def5		
def10		
def15		
def20		
def30		

Figura IV.8. Esquema de confección de muestras de tubo de presión extrudado y deformado para ser medidas en el experimento de difracción de neutrones. Nomenclatura de muestras; as_received, def5, def10, def15, def20, def30.

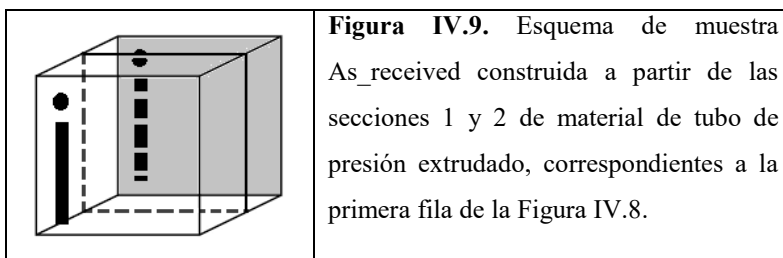


Figura IV.9. Esquema de muestra *As_received* construida a partir de las secciones 1 y 2 de material de tubo de presión extrudado, correspondientes a la primera fila de la Figura IV.8.

IV.2.2. Desarrollo del experimento de difracción de neutrones

El experimento de difracción de neutrones realizado en el difractómetro VULCAN permite obtener patrones de difracción con alta resolución utilizando la técnica de tiempo de vuelo (TOF). Esto permite realizar la medición de la variable “ d ”, correspondiente al espaciado interplanar, de una forma muy precisa, con dispersiones a partir del orden de $\sim 10^{-4}$ o menores. Extrayendo la información a partir de patrones convencionales de difracción, se puede caracterizar el área de los picos para determinaciones de la textura cristalina, la posición de los picos, medida en la variable TOF y con posibilidad de ser convertida en términos del espaciado interplanar, para calcular tensiones intergranulares y los parámetros de perfil de línea para estudiar los defectos cristalinos. A partir de cada variable de difracción es posible construir figuras de polos generalizadas, como funciones de orientación de los cristales en los granos dentro del material policristalino. Se presentará una descripción detallada de estas figuras en cada sección correspondiente.

IV.2.3.1. Set up experimental

El set-up del experimento de difracción de neutrones consta de un haz pulsado que ilumina la muestra a estudiar, pudiendo seleccionar el ancho de banda del haz, correspondiente al rango de valores de espaciado interplanar $\sim 0.9 \text{ \AA} < d < \sim 3\text{-}4 \text{ \AA}$ en este trabajo. Se presenta un esquema del set-up experimental en la Figura IV.10. En este experimento se producen patrones de difracción utilizando la técnica de tiempo de vuelo, que son detectados simultáneamente en dos arreglos de detectores lineales de ^3He , ubicados en direcciones perpendiculares a la muestra a $\pm 90^\circ$ y denominados, en inglés, *linear-position-sensitive detectors* (LPSDs). El dispositivo también cuenta con un detector de alto ángulo LPSD, que no fue utilizado en este experimento. Los dos arreglos de detectores ubicados a $\pm 90^\circ$, son denominados Banco 1 y Banco 2 y son capaces de medir, simultáneamente, dos vectores de scattering de difracción ortogonales. Cada

Banco de detectores se divide en ocho sub-bancos de detección y la información de la intensidad difractada en el experimento es procesada a partir de la información proveniente de cada sub-banco. Los ocho sub-bancos de detección fueron configurados en una disposición de cuatro filas y dos columnas. La muestra puede ser rotada en los ángulos azimutal y polar con el fin de realizar mediciones para distintas direcciones del vector de scattering. Con el objetivo de definir el volumen instrumental medido (IGV), colimadores radiales son incorporados en la óptica del instrumento, y como resultado de la intersección entre el haz poli-cromático colimado y la vista de los detectores radiales se establece el IGV del experimento. Por lo tanto, cada patrón de difracción resulta ser una medición promedio del volumen de medición IGV, correspondiente a un cubo de 5 mm de lado en este experimento. El volumen IGV es un parámetro fijo del experimento y todos los detectores son estacionarios.

Para comprender el desarrollo del experimento es primordial tener en cuenta que para cada orientación de la muestra se realiza una corrida experimental, en inglés denominada “*run*”. Cada *corrida* tiene un número de registro sucesivo que nos permite ordenar los datos experimentales y se realizaron un total de 75 corridas por muestra, dando lugar a un total de 450 mediciones realizadas en nuestro experimento. Vale la pena dejar registro de los números correspondientes a cada corrida del experimento referida a cada muestra medida, con el objeto de poder realizar futuros cálculos o bien para realizar una validación de los datos ya procesados (Tabla IV.4).

A partir de la Figura IV.10 se puede observar la representación esquemática del dispositivo de rotación Omega, el cual presenta un eje de rotación en la dirección vertical (Ω), y un dispositivo de rotación con su eje principal en la dirección horizontal (HROT), colocado sobre el portamuestras. En este experimento, el dispositivo de rotación Omega fue posicionado en los ángulos 45° , 56.25° , 67.5° , 78.75° y 90° . Para cada posición del ángulo Ω , el dispositivo HROT se movió entre los ángulos 0° y 336° , con un paso angular de 24° . En cada paso de medición, el tiempo de medición del haz de neutrones fue de una duración de 3~5 minutos.

En este experimento, diferentes orientaciones de la muestra fueron escaneadas con el objetivo de poder tener una cobertura completa de las figuras de polos. Cada orientación de la muestra fue identificada con un *run* experimental en el sistema del instrumento, cuyo número de identificación es unívoco, y a través del cual se pudo organizar la gran magnitud de datos experimentales (ver Tabla IV.4). Para cada *run* experimental, 16 patrones de difracción en términos de la variable TOF fueron medidos, 8 provenientes del Banco 1 de detección y 8

provenientes del Banco 2 de detección. Es de gran importancia marcar que la posición de cada sub-banco de detección fija la dirección del *vector de scattering* de la difracción y por lo tanto determina la posición angular (χ , ϕ) de la intensidad difractada, en la representación clásica de figuras de polos.

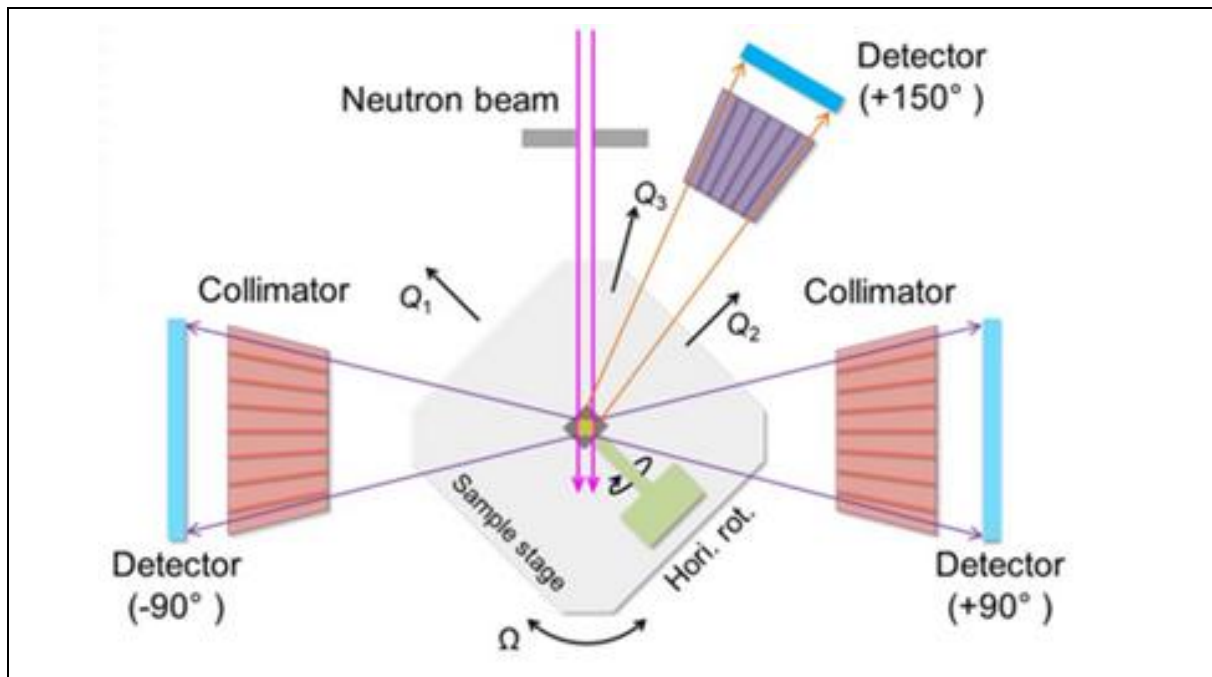


Figura IV.10. Set up del experimento de difracción de neutrones realizado en SNS, ORNL, en el difractómetro VULCAN, para el estudio de deformación y tensiones inter-granulares en proceso de laminación de tubos de presión.

Tabla IV.4. Organización de mediciones de difracción de neutrones en corridas experimentales (runs), para las muestras de tubo de presión extrudado y deformado en sucesivos pasos de laminación.

Muestra	As_rec	def5	def10	def15	def20	def30
run_s (start)	198941	199016	199093	199168	199243	199318
run_e (end)	199015	199090	199167	199242	199317	199392
Total por muestra	75 runs	75 runs	75 runs	75 runs	75 runs	75 runs
Total experimento	450 runs					

IV.2.3.2. Procesamiento de datos experimentales

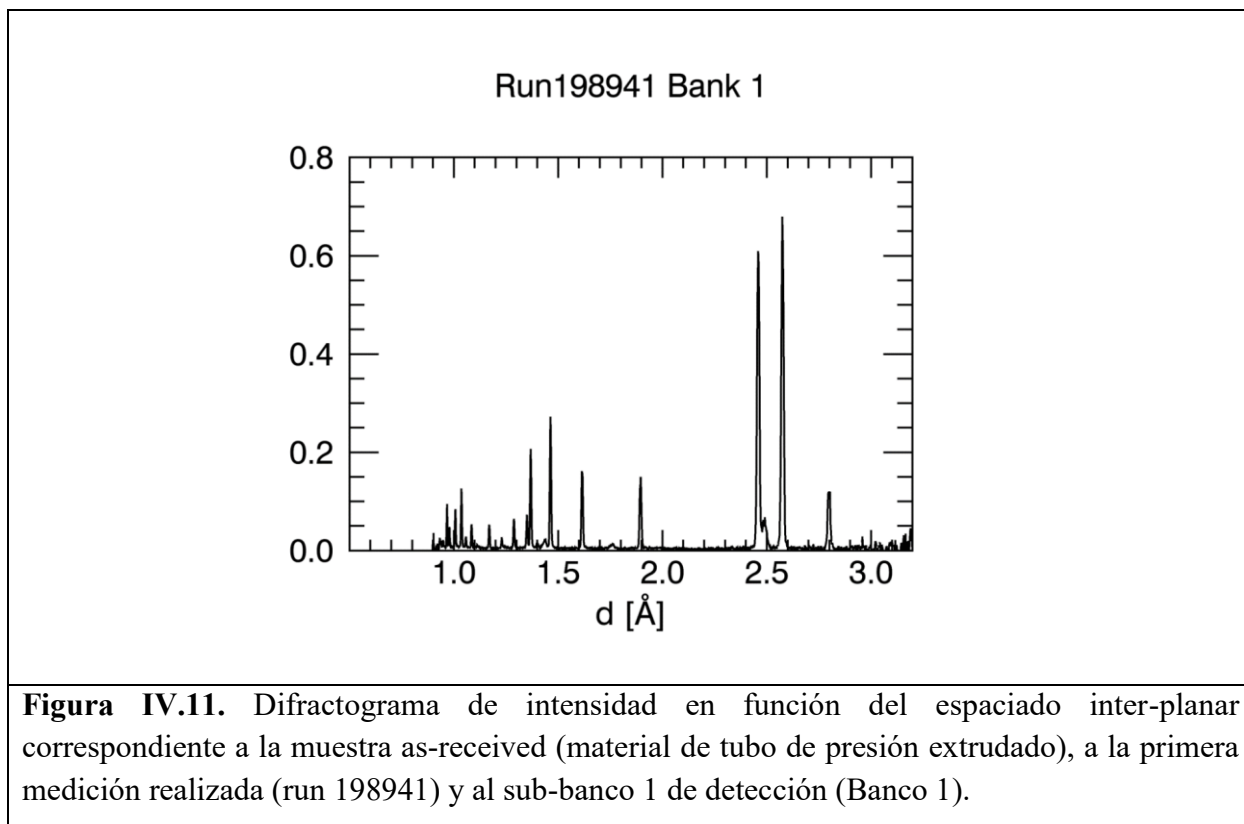
Los datos experimentales de difracción fueron procesados en forma remota usando un paquete de software con base de lenguaje Linux denominado VDRIVE [51], que fue provisto por VULCAN-SNS-ORNL, y fue especialmente diseñado para procesar los datos de los experimentos realizados en VULCAN. Estos códigos permitieron la visualización y el procesamiento de los patrones de difracción medidos en cada sub-banco de detección, así como el proceso de ajuste de cada uno de los picos de difracción, medidos en cada sub-banco, para cada muestra, y obteniendo una serie de tablas de datos y gráficos correspondientes a todos los datos de salida. El proceso fue muy minucioso y detallado, y el transporte de los datos obtenidos igual, para seguir un esquema de procesamiento donde se cuidó paso a paso el pasaje de información. Este proceso constituyó la primera etapa de procesamiento de los datos experimentales.

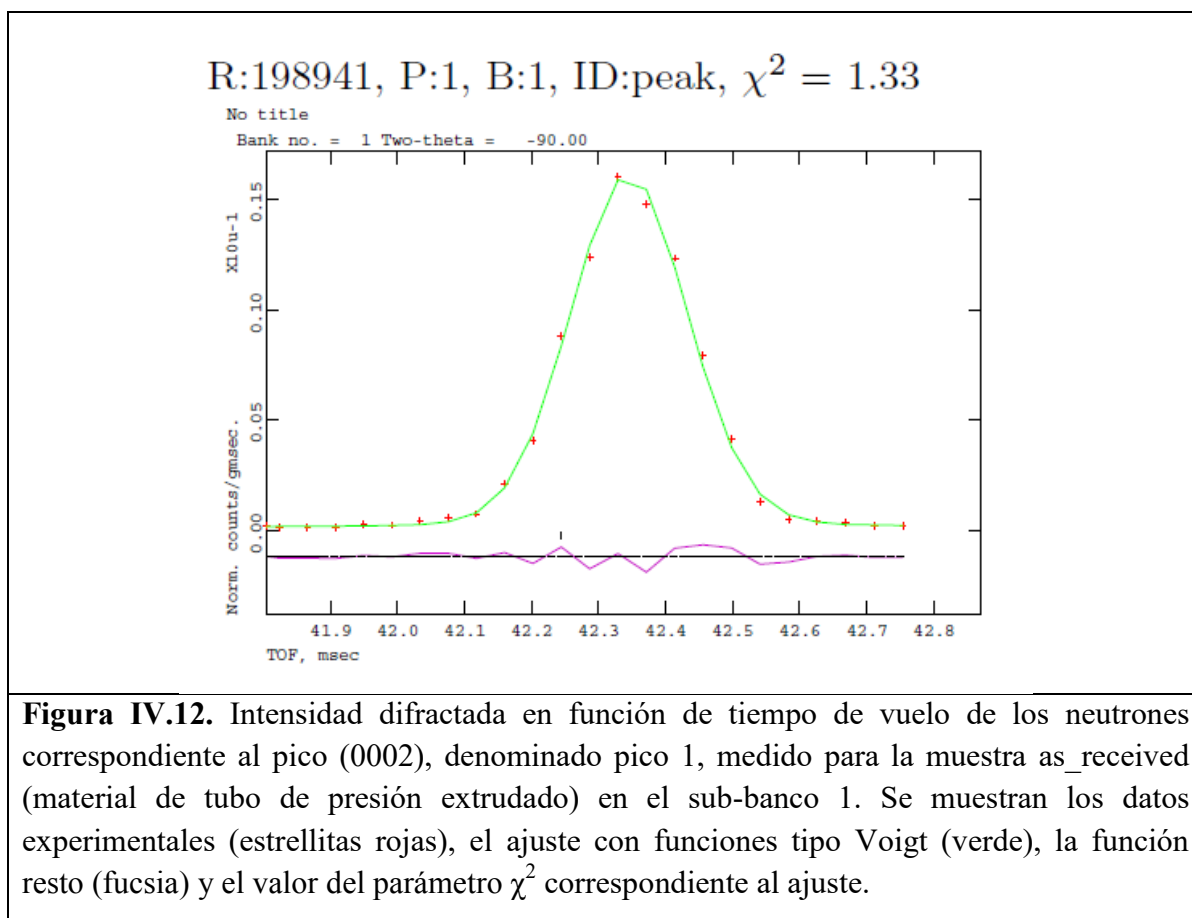
En términos de los patrones de difracción medidos, en la presente sección se describirá en detalle que las variables como la intensidad integrada de los picos de difracción, correspondiente al área de los picos (A), el espaciado inter-planar correspondiente a la posición de los picos (d), y el ancho a mitad de altura de los picos (denominado $FWHM$), serán las variables de la difracción medidas en función de la orientación y serán utilizadas para la construcción de las figuras de polos generalizadas.

Recapitulando la explicación del método de medición en este experimento, por cada *run* tenemos 16 difractogramas medidos y cada sub-banco de detección nos determina una posición en la figura de polos de una variable generalizada de la difracción (A , d , $FWHM$), para cada pico observado en cada difractograma. Consideremos a modo de ejemplo un dado *run*, para el cual medimos 16 difractogramas en forma simultánea en los 8 sub-bancos norte (Banco 1) y en los 8 sub-bancos sur (Banco 2). A partir de estos difractogramas, seleccionamos 10 picos de difracción de interés, teniendo en cuenta aquellos que presentan mayor intensidad difractada según nuestro material de estudio. Este proceso dará lugar a ubicar 16 puntos por figura de polos generalizada (8 puntos provenientes del Banco 1 y 8 puntos provenientes del Banco 2) para cada uno de los polos elegidos (10). Cada punto proviene de la información de una variable de la difracción (A , d , $FWHM$) de un dado pico y un dado sub-banco de detección. Luego se repite el proceso para armar las figuras de polos restantes, y al completar los 75 *runs* de medición realizados por

muestra podemos construir figuras de polos generalizadas completas para cada espécimen estudiado.

A continuación, se presenta a modo ilustrativo un difractograma de intensidad en función del espaciado inter-planar (Figura IV.11), que corresponde a la primera corrida del experimento, es decir, al *run=198941*, a la muestra *as-received* (material extrudado del tubo de presión) y al sub-banco de detección 1. En este difractograma ya se realizó la conversión de *intensidad vs. tiempo de vuelo* a *intensidad vs. espaciado inter-planar*. Para este *run* particular, la posición de la muestra fija, con sus direcciones tangencial y normal conocidas, nos determina el *vector de scattering* particular para completar las 10 figuras de polos correspondientes a los picos seleccionados de este difractograma. A su vez, se presenta un ejemplo correspondiente al pico (0002) de la muestra *as_received*, denominado pico 1, medido en el sub-banco 1 (Figura IV.12). Se muestran los datos medidos de la intensidad difractada en función del tiempo de vuelo de los neutrones (estrellitas rojas) y el ajuste realizado con funciones tipo Voigt (verde), junto con el grafico del resto o diferencia entre ambos (fucsia) y enunciando el parámetro de χ^2 que da cuenta de la fidelidad del ajuste realizado.





Es pertinente mencionar que el software VDRIVE permite el ajuste simultáneo de 2 picos de difracción incluyendo el fondo, y da lugar a la caracterización de las variables asociadas a los picos estudiados con sus errores incorporados. Las variables ajustadas de los picos que fueron utilizadas en este estudio son la intensidad integrada (A), el espaciado inter-planar (d) y el ancho a mitad de altura de los picos estudiados ($FWHM$).

La segunda etapa de procesamiento constó de la organización de la información de manera de poder vincular los datos resultantes del procesamiento del software de VULCAN con las variables generalizadas de la difracción (A , d , $FWHM$) que posteriormente son utilizadas para construir las figuras de polos generalizadas. Se debe tener en cuenta que la prolijidad de este paso es crucial para poder llegar a la construcción correcta de todas las figuras. Como resultado final de esta etapa se obtuvo una tabla unificada en Microsoft Excel por cada muestra medida y para cada polo cristalográfico seleccionado. Se agregaron otras variables de interés, tal como la deformación y errores asociados. El total de tablas confeccionadas corresponde a la cantidad de muestras medidas por la cantidad de picos seleccionados, esto es, 6 muestras medidas por 8 picos

seleccionados, dando lugar a un total de 48 tablas. Cabe mencionar que cada tabla presenta una disposición de 1200 filas de datos medidos por 20 columnas de variables del experimento, dando un total de 24.000 datos por tabla. Considerando las 6 muestras medidas fueron procesados una cantidad de 1.152.000 datos experimentales.

La tercera etapa corresponde al filtrado de los datos, y para ello se procedió a construir filtros para seleccionar los datos ajustados. En primera instancia, según los parámetros de fidelidad del ajuste resultado del procesamiento con el software de VULCAN. Debido a que algunos de los picos mostraron baja intensidad difractada, sus errores asociados eran significativos, por lo que fueron filtrados según el criterio de aceptación del parámetro χ^2 . En segunda instancia, se aplicaron criterios físicos tales como rangos de valores máximos de deformación calculados para todos los picos, asociados al proceso de deformación, descartando únicamente puntos fuera del rango en varios ordenes de magnitud, que no resultaban representativos. De esa manera se realizó el proceso de filtrado para cada una de las 48 tablas de datos y se procedió con la construcción de las figuras de polos generalizadas.

En esta instancia es pertinente introducir la descripción del cálculo de las variables extraídas de los picos de difracción y que serán presentadas en función de la orientación de los cristales en las secciones subsiguientes de resultados (Sección IV.2.4).

Las mediciones de textura serán presentadas mediante las figuras de polos de Intensidad Integrada de los picos de difracción, y mediante el cálculo de la función distribución de orientaciones (ODF), con el objetivo de poder escanear nuestro material de estudio realizando una cobertura completa del espacio de orientaciones. La definición de la función ODF se introdujo en la Sección III.1. A su vez, factores de interés metalúrgico tales como los coeficientes de Kearns [45] y el índice de textura t Ec (6) fueron calculados para realizar una caracterización completa de la textura.

$$t = \int_{\Omega} [f(g)]^2 dV \quad (6)$$

Donde $f(g)$ representa la función ODF y la integral es calculada en todo el espacio de orientaciones de Euler.

Adicionalmente, la variable asociada al ancho físico de los picos de difracción fue calculada (en inglés, FWHM_{pp}). En la Sección III.2 se introdujo la importancia de la esta variable en términos físicos, mencionando su relación con los defectos intra-granulares presentes en los granos del

material. En la Sección IV.2.4.4 de resultados, se describe cómo dichos valores de ancho físico fueron obtenidos.

Continuando con el tratamiento de los datos experimentales, se procedió con la construcción de las figuras de polos generalizadas, con el objetivo de representar las variables de la difracción (A , d , $FWHM_{PB}$), como funciones de la orientación de los cristales dentro de los granos del material. Esta tarea se realizó utilizando códigos desarrollados en lenguaje MatLab, en conjunto con el algoritmo MTEX [37], en el grupo de investigación (LAHN-DTC). Las figuras de polos generalizadas se presentan en la Sección IV.2.4 de los resultados experimentales.

La determinación de la deformación de red $\varepsilon(\mathbf{h}, \mathbf{y})$ de los planos (hkl), a lo largo de la dirección $\mathbf{y}$ del sistema de coordenadas de la muestra, fue realizada utilizando la Ley de Bragg [12, 29-31, 38] y considerando d_0 como la distancia inter-planar a lo largo de la dirección $\mathbf{h}$, en condición libre de tensión ($\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0}$, ver Ec. (3) en Sección III.4.2).

La variable generalizada deformación de la red (ε) fue calculada utilizando el valor de espaciado inter-planar ajustado (d) para cada pico estudiado. En relación con el espaciado inter-planar (d_0) correspondiente al estado sin tensión, fueron empleados dos enfoques diferentes para realizar el cálculo de la deformación de la red (Tabla IV.5). Primero, fueron utilizados los valores de d_0 estimados para los diferentes picos de difracción, con parámetros de red correspondientes al Zr puro ($a = 3.2321$ y $c = 5.1477$ [46]). Segundo, fueron introducidos parámetros adicionales de ajuste en el procedimiento de cuadrados mínimos para considerar un desplazamiento global de las SPF's (Strain Pole Figures), asignando un parámetro a cada plano de difracción. Estos desplazamientos globales de las SPF's fueron utilizados para definir el d_0 de cada plano de difracción. Este enfoque fue aplicado exclusivamente al material extrudado, que presenta las menores distorsiones debido a tensiones inter-granulares. La introducción y descripción de las SPF's se presenta en la Sección IV.2.4.3, mientras que el método para obtener las SPF's recalculadas se aborda en la Sección III.3 y los resultados se presentan en el Capítulo V.

Utilizando los valores optimizados de d_0 obtenidos a partir del desplazamiento de las SPF's, se estimaron los parámetros de red a y c de los cristales hexagonales distorsionados, obteniéndose valores de $a = 3.2304$ y $c = 5.1453$. Estos parámetros fueron adoptados como valores de referencia sin tensión para el cristal hexagonal de todas las muestras. Posteriormente, los correspondientes d_0 para cada plano fueron recalculados (d_0 optimizado). De esta manera, una buena estimación del d_0 fue obtenida, respetando al mismo tiempo la simetría hexagonal de la

fase. En la Tabla IV.5 se presentan, para comparación, los valores de d_0 estimados a partir de los parámetros de red del Zr puro (d_0), los valores obtenidos como promedio de los datos medidos para cada figura de la muestra extrudada (d_0 promedio as_rec) y los d_0 obtenidos con los parámetros de red optimizados de los cristales hexagonales distorsionados (d_0 optimizado). Es importante destacar que ambos enfoques para el cálculo de la deformación conducen a resultados similares en términos de las tensiones inter-granulares resultantes.

Tabla IV.5. Espaciado inter-planar d_0 [Å] sin tensión, usado para el cálculo de la micro-deformación, estimado para los distintos picos de difracción de la fase α -Zr; con parámetros de red $a = 3.2321$ and $c = 5.1477$ del Zr puro, obtenidos a partir del promedio de los datos medidos para la muestra as_rec (d_0 promedio as_rec) y d_0 relativo a los parámetros de red de los cristales hexagonales distorsionados $a = 3.2304$ y $c = 5.1453$ (d_0 optimizado).

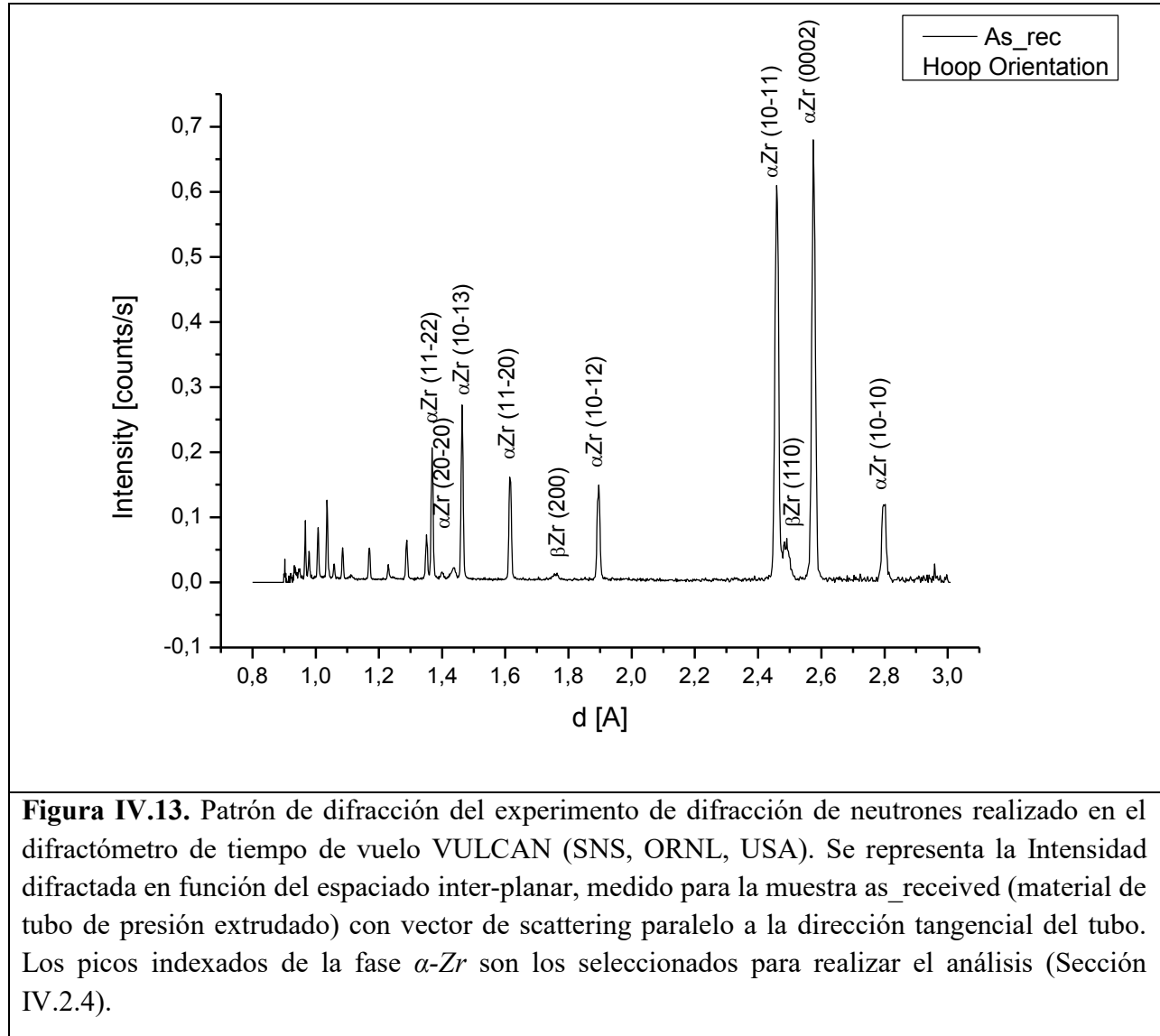
Planos	(10-10)	(0002)	(10-11)	(10-12)	(11-20)	(10-13)	(20-20)	(11-22)
d_0	2.7991	2.5739	2.4591	1.8946	1.6161	1.4629	1.3995	1.3686
d_0 promedio as-rec	2.7967	2.5737	2.4576	1.8940	1.6149	1.4626	1.3986	1.3679
d_0 optimizado	2.7974	2.5726	2.4579	1.8938	1.6153	1.4623	1.3990	1.3680

IV.2.4. Resultados

IV.2.4.1. Difractogramas de experimento DN y dependencia con la orientación de variables generalizadas

En esta sección se presenta un ejemplo ilustrativo de los datos experimentales, correspondiente a un patrón de difracción de la muestra as_received, correspondiente al material extrudado de tubo de presión, con vector de scattering de la difracción alineado paralelo a la dirección tangencial del tubo (Figura IV.13). Los picos correspondientes a la fase mayoritaria α -Zr fueron resueltos en el experimento. Para realizar el análisis, ocho picos de difracción fueron seleccionados, presentando intensidad considerable en orden de magnitud y los valores más altos de espaciado inter-planar (d), presentándose indexados en la figura. Estos picos corresponden a los planos basales (0002), los planos prismáticos de primer y segundo orden, (10-10), (11-20) y (20-20) respectivamente y los planos piramidales (10-11), (10-12), (10-13) y (11-22). Con respecto a la fase β -Zr, dos picos fueron resueltos correspondientes a los planos (200) y (110), ambos mostrando baja intensidad difractada debido a la pequeña contribución en fracción de volumen

de esta fase en el material. También se presentan indexados en la figura para observar la contribución relativa de ambas fases.

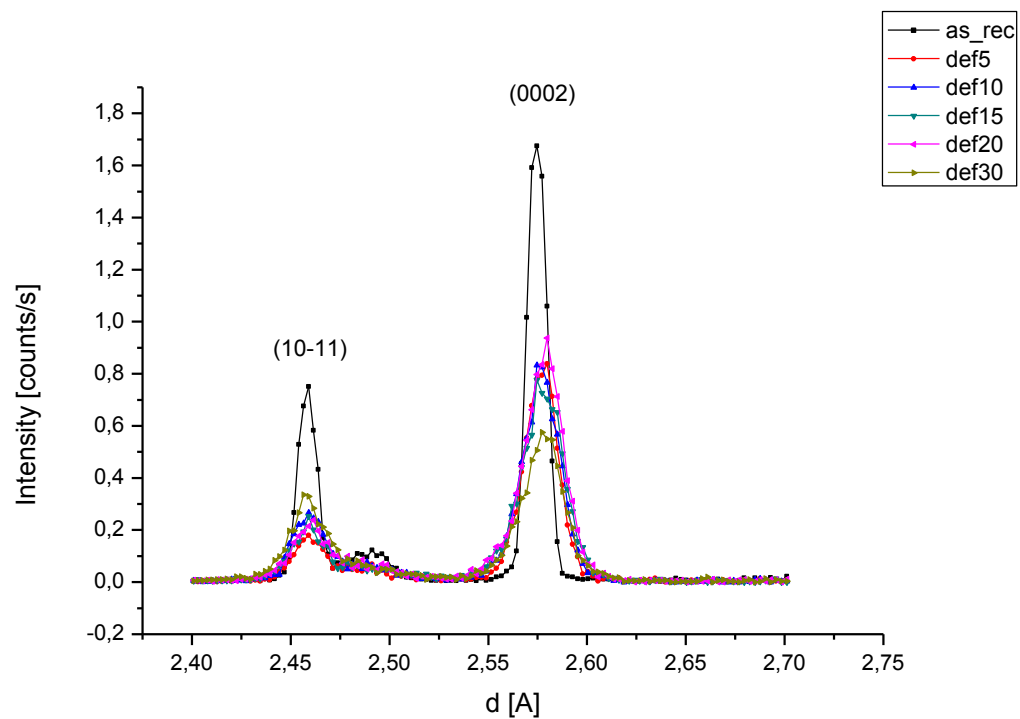


Para ahondar en la descripción de los resultados, se presenta un gráfico combinado de los patrones de difracción correspondientes a los picos (10-11) y (0002), para todas las muestras medidas en el experimento DN (Figura IV.14. a y b). Estas figuras presentan los datos experimentales crudos medidos con vectores de scattering correspondientes a dos orientaciones distintas en el sistema de referencia de la muestra, para todas las muestras estudiadas. Específicamente, los patrones presentados se midieron con vectores de scattering alineados con

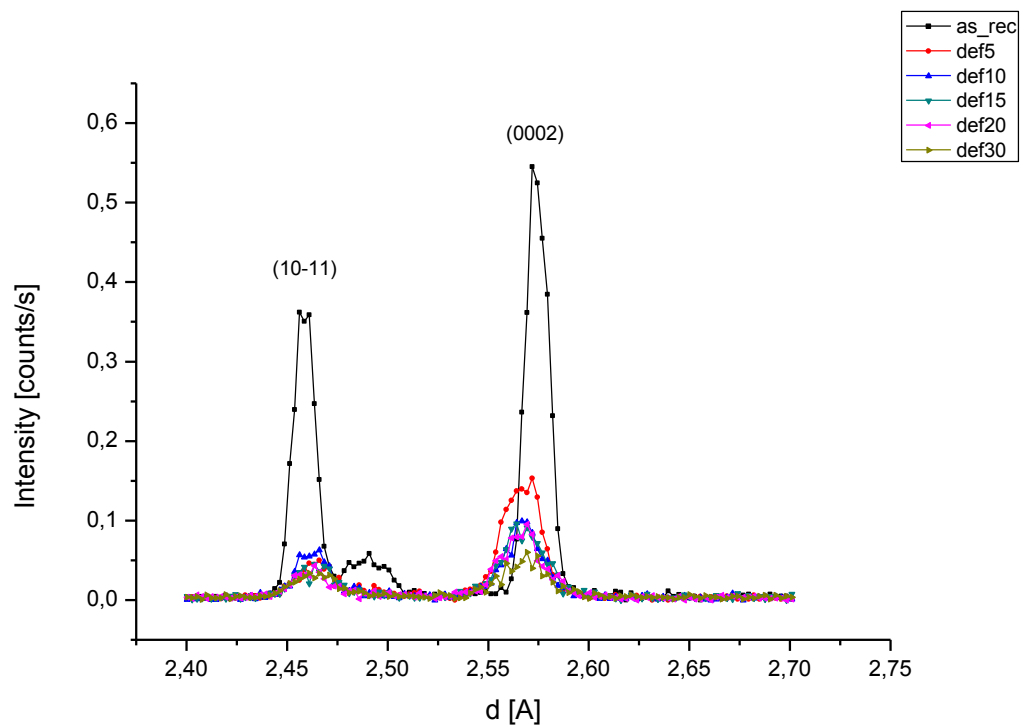
las direcciones tangencial y radial del tubo, respectivamente en ese orden. La conversión de los datos de *intensidad difractada* en función del *tiempo de vuelo* de los neutrones, a la *intensidad difractada* en función del *espaciado inter-planar*, ya fue realizada. Para clarificar, es importante tener en cuenta que la contribución a la intensidad difractada del pico (0002) por ejemplo, corresponde a todos granos en el material que presentan el eje c del cristal hexagonal paralelo al vector de scattering del experimento. En particular para el ejemplo presentado en la Figura IV.14, a y b, este vector scattering es paralelo a las direcciones tangencial y radial del tubo respectivamente.

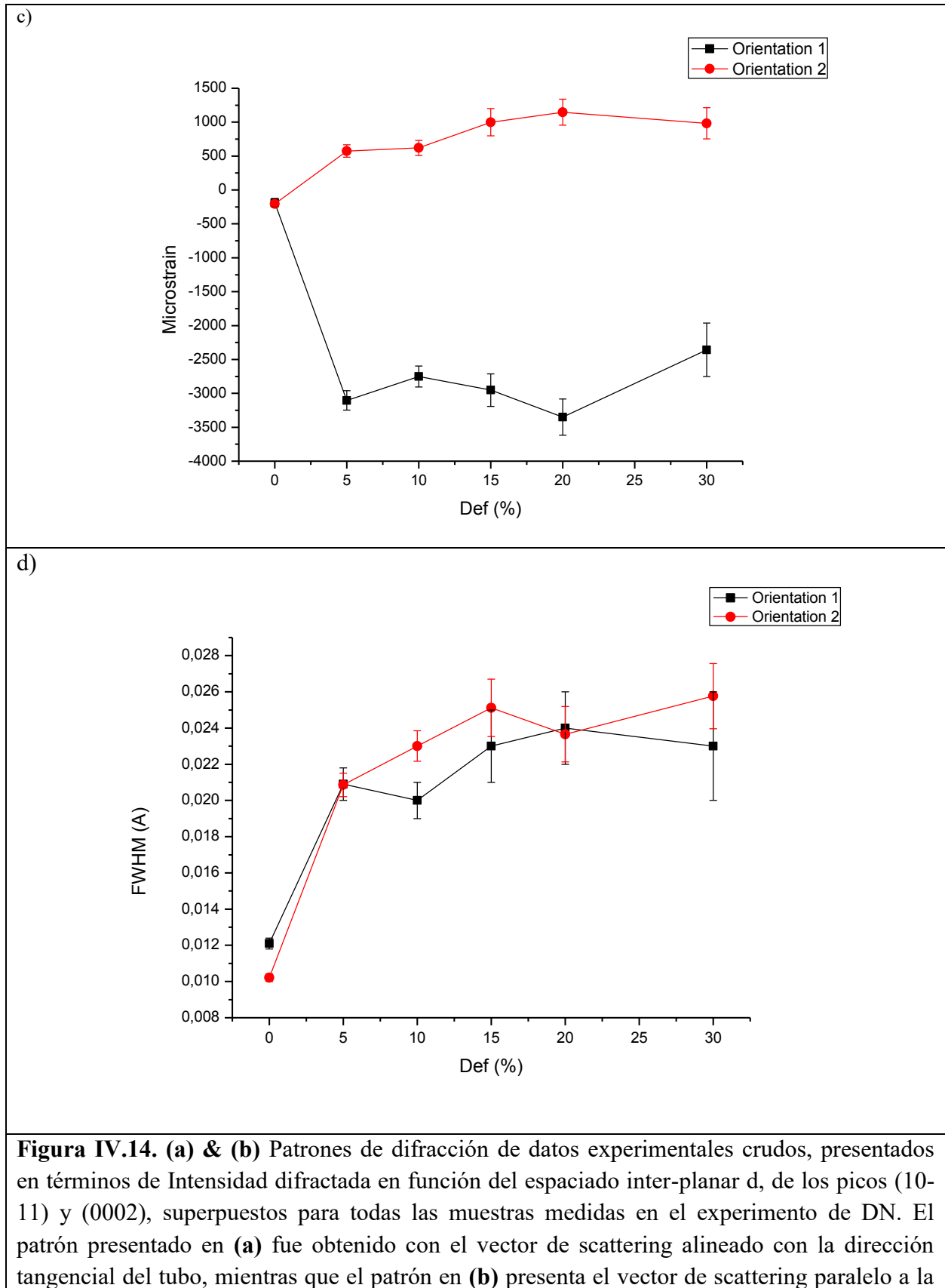
Para introducir un resultado importante de este experimento, se puede observar a partir de la Figura IV.14.a, para el pico (0002), el incremento de los valores de espaciado inter-planar (d) con deformación plástica acumulada en el material. Contrariamente, la Figura IV.14.b, muestra la disminución de los valores de espaciado inter-planar (d) para este pico, a medida que avanza el proceso de deformación plástica. **Este resultado significativo sugiere la presencia de tensiones inter-granulares de magnitud considerable.** A su vez, la Figura IV.14.c demuestra que estos resultados conllevan a valores de deformación de la red (ε) con comportamientos opuestos. Para interpretar estos hallazgos en términos de la orientación de los cristales dentro de los granos, un estudio completo de las figuras de polos de deformación es necesario. Dicho estudio será presentado en la Sección IV.2.4.3. A su vez, la Figura IV.14.d presenta el comportamiento de otra variable relevante de los picos de difracción, esto es el ancho a mitad de altura (FWHM) correspondiente al pico (0002) del ejemplo, el cual demuestra el esperado ensanchamiento de los picos, en ambas orientaciones del vector de scattering, conforme aumenta la deformación plástica acumulada en las muestras, producto del proceso de laminado. En resumen, el presente ejemplo destaca la consistencia y la exactitud de los datos experimentales obtenidos en el experimento de DN, los cuales serán elaborados con mayor detalle en las secciones subsiguientes.

a)



b)





dirección radial del tubo. **(c) & (d)** Resultados de los datos ajustados para el pico (0002), medidos en dos orientaciones distintas del vector de scattering de la difracción. La orientación 1 está definida por los granos que difractan con vector de scattering normal a la dirección radial del tubo (***Orientación Radial***). La orientación 2 representa a los granos difractando con vector de scattering normal a la dirección tangencial del tubo (***Orientación tangencial***). La Figura **(c)** representa la ***micro-deformación*** calculada ($\mu\epsilon$) en términos de la ***deformación plástica acumulada*** en el material, para el pico (0002) medido en ambas direcciones. La Figura **(d)** muestra la variable ajustada ***FWHM*** en función de la deformación plástica acumulada de las muestras medidas, para el mismo pico (0002) medido en las dos orientaciones.

IV.2.4.2. Textura cristalográfica

El objetivo de esta sección es caracterizar la textura cristalográfica en el material de tubo de presión y su evolución durante el proceso de deformación plástica de laminación en frío. Para ello se presentan cuatro figuras de polos representativas correspondientes a los planos basales (0002), prismáticos (10-10), (11-20), y piramidales (10-11), en las columnas de la izquierda de la Figura IV.15. A su vez, la función distribución de orientaciones (ODF) fue calculada a fin de realizar un escaneo completo del espacio de orientaciones, y se presenta en la columna derecha de la Figura IV.15.

Las presentes figuras de polos fueron construidas utilizando los datos experimentales de intensidad integrada obtenidos en el experimento de DN. Los datos experimentales corresponden a los datos ajustados y filtrados, como fue mencionado en la Sección IV.2.3.2 de procesamiento de datos. Las zonas que no presentan puntos experimentales en las figuras (zonas blancas), indican datos cuyos errores asociados excedían el criterio de aceptación del ajuste. Esto significa que cuando no hay una cantidad de granos suficiente con una orientación específica, dichos granos no producen un pico con suficiente intensidad para obtener un ajuste razonable.

Cada punto en la figura de polos está definido por las coordenadas angulares (ρ , ϕ), correspondientes a los ángulos polar y azimutal respectivamente. La convención utilizada para el sistema de referencia en las figuras alinea la dirección radial del tubo (DR) con el punto central de la figura de polos, la dirección tangencial (también denominada hoop, DH) orientada hacia la derecha, y la dirección axial (DA) orientada hacia arriba. Por lo tanto, la dirección DR se corresponde con las coordenadas (0° , ϕ), la dirección HD con las coordenadas (90° , 0°), y la DA

con las coordenadas (90° , 90°), tal como se presenta en el esquema de referencia en la primera línea de la Figura.

En el APENDICE F se presentan la completitud de todas las figuras de polos experimentales construidas con los datos ajustados y filtrados para todas las muestras estudiadas. También se presentan las figuras de polos re-calculadas a partir de la ODF.

Tal como fue mencionado en la introducción, la orientación de los cristales en la fase α -Zr puede ser representada por una textura de fibra con la dirección $\langle 11-20 \rangle$ (polos (10-10)) paralela a la dirección axial del tubo y los polos basales orientados en el plano tangencial-radial, con una cantidad predominante de polos alineados en la dirección tangencial [13-17].

Para continuar con la descripción, consideremos tres familias de orientación principales de los cristales hexagonales en el policristal, donde los hexágonos presentan su eje c paralelo a cada dirección principal del tubo, denominadas orientaciones g_{hoop} , g_{radial} , y g_{axial} (en inglés *hoop* significa circunferencial, dirección también denominada tangencial). Su representación en términos de figuras de polos y funciones ODF se muestra en el APÉNDICE E.

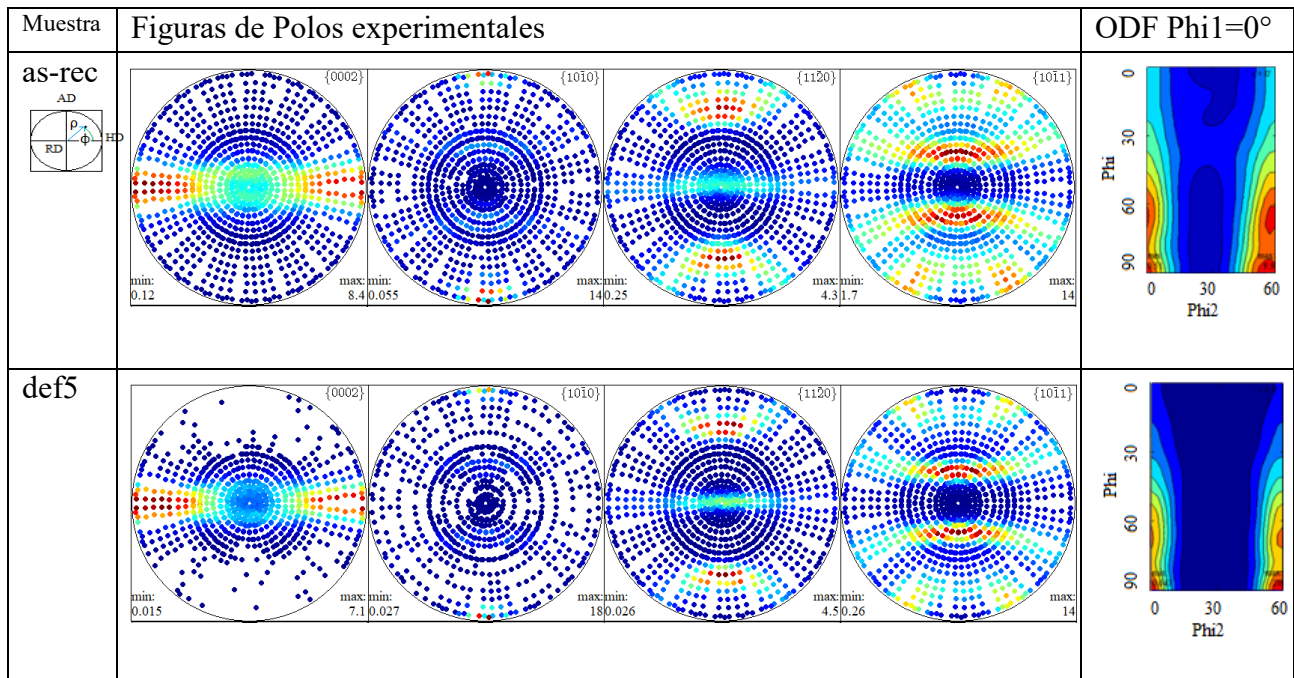
La textura de fibra del tubo de presión, descrita en términos de estas orientaciones, presenta una contribución predominante de la orientación g_{hoop} , y las contribuciones g_{radial} and g_{axial} se presentan con menor probabilidad de ocurrencia [15,16].

Para completitud de este estudio, la función distribución de orientaciones ODF fue calculada a partir de los datos presentes en ocho figuras de polos experimentales correspondientes al polo basal (0002), a los polos prismáticos (10-10), (11-20), (20-20), y piramidales (10-11), (10-12), (10-13), (11-22). Específicamente, la sección correspondiente al corte $\Phi_1=0^\circ$ de la ODF se presenta en la columna derecha de la Figura IV.15. Dicha sección representa las contribuciones más importantes de la textura en este material y por ello fue elegida para su representación. De todas maneras, en el APENDICE F se presentan todas las secciones calculadas de la ODF para todas las muestras medidas en el experimento DN.

Se puede observar la evolución de la textura en el proceso de deformación plástica del material, presentando cambios sutiles y un efecto de concentración de la textura a partir del material extrudado, correspondiente a la muestra *as_received*, hasta llegar a la más deformada, correspondiente a la muestra *def30*, la cual presenta un 30% de deformación plástica acumulada. El máximo de intensidad presente en el corte $\Phi_1=0^\circ$ de la ODF se incrementa desde un valor de 9.9 MTR a 20 MTR, exhibiendo una forma más concentrada del lóbulo principal. Más aun, el

coeficiente de textura, t , obtenido a partir de la integral del cuadrado de la ODF (Ec.(6)), demuestra tener un crecimiento desde el valor 2.74 para la muestra $as_received$ hasta un valor de 4.56 para la muestra $def20$, que presenta un 20% de deformación plástica. Una pequeña disminución se presenta en el último paso de deformación, con un valor de 3.81, lo cual podría ser atribuido a la activación de un nuevo sistema de deslizamiento frente al incremento de deformación en el proceso, probablemente el sistema basal $\langle a \rangle$, el cual está identificado con tener un rol en procesos de alta deformación en aleaciones de Zr [7, 15, 34, 49-51].

Desde el punto de vista tecnológico es interesante la evaluación de los coeficientes de Kearns [45], los cuales se relacionan con las proyecciones de los polos basales en las direcciones principales del tubo (ver Tabla IV.6). Se observan cambios sutiles a partir del material extrudado hasta el más deformado ($\Delta f = \pm 0.05$). Los coeficientes tangenciales se acentúan desde un valor de $f_t = 0.52$ en el material extrudado llegando a un valor de $f_t = 0.55$ para el material 20% deformado, presentando una disminución del valor para el último paso de deformación (30%) a un valor de $f_t = 0.50$, consistente con la observación realizada para el índice de textura. El coeficiente radial disminuye estrictamente desde un valor de $f_r = 0.4$ a $f_r = 0.37$, mientras que el coeficiente axial aumenta su valor desde $f_a = 0.08$ a $f_a = 0.12$. En resumen, los cambios producidos en la textura a lo largo del proceso de laminación son sutiles, presentando el mayor efecto observable de concentración de la textura en la dirección tangencial del tubo.



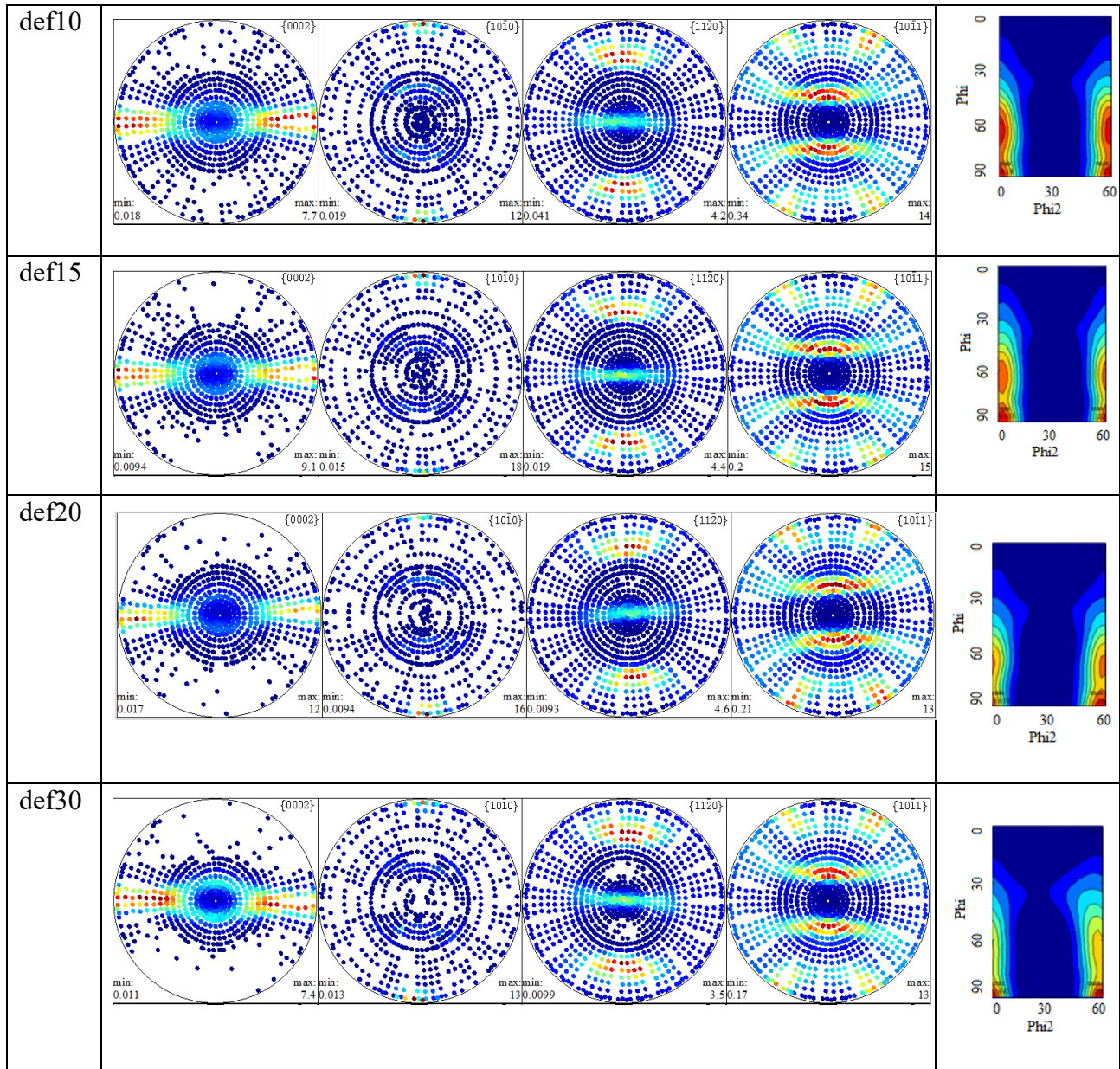


Figura IV.15. Columnas a la izquierda. Figuras de Polos de Intensidad Integrada de polos basales, prismáticos y piramidales, construidas a partir de los datos ajustados y filtrados del experimento de DN, para el material de tubo de presión extrudado (muestra as_received) y deformado (muestras; def5, def10, def15, def20 & def30). El grafico de la figura de polos representa la variable Área del pico de difracción (A) graficada en términos de las coordenadas angulares (ρ , ϕ), correspondientes a los ángulos polar y azimutal respectivamente. El sistema de referencia de la muestra corresponde a la dirección radial (DR) en el centro de la figura, con coordenadas (ρ , ϕ) = (0°, 0°), la dirección tangencial (DH) hacia la derecha con ángulos (ρ , ϕ) = (90°, 0°) y la dirección axial (DA) hacia arriba con coordenadas (ρ , ϕ) = (90°, 90°), tal como se muestra en el esquema de la fila 1. **Columna a la derecha.** Función Distribución de Orientaciones (ODF), kernel 5°, sección $\Phi_1=0^\circ$ ($0^\circ < \Phi_2 < 60^\circ$ y $0^\circ < \Phi_1 < 90^\circ$).

Tabla IV.6. Coeficientes de Kearns e índice de Textura calculados a partir de los datos del experimento DN (Dispersión $\Delta f = \pm 0.02$).

Muestras de material de Tubo de Presión	as_rec	def5	def10	def15	def20	def30
Coeficientes de Kearns (fr=fradial, fa=faxial, ft=ftangencial)	fr=0.4	fr=0.36	fr=0.35	fr=0.36	fr=0.35	fr=0.37
	fa=0.08	fa=0.08	fa=0.08	fa=0.09	fa=0.09	fa=0.12
	ft=0.52	ft=0.55	ft=0.56	ft=0.55	ft=0.55	ft=0.50
Índice de Textura	2.74	4.44	4.49	4.5	4.56	3.81

IV.2.4.3. Deformación en función de la orientación: Strain Pole Figures (SPF's)

La construcción de las figuras de polos de deformación (SPF's), permite el estudio de los cambios del espaciado inter-planar (en inglés *d-spacing strain*), como función de la orientación. Se estudió el comportamiento de ocho polos seleccionados, previamente utilizados para la construcción de la ODF, para todos los especímenes medidos en el experimento de DN (Figura IV.16).

Las figuras de polos de deformación (SPF's) se generan graficando la variable *micro-deformación* (ε , en inglés, *micro-strain*, Ec.(3)), en función de los ángulos (ρ , ϕ) en la representación de figuras de polos convencionales, donde d corresponde al espaciado inter-planar ajustado y d_0 representa el espaciado del mismo pico en condición libre de tensión (ver Tabla IV.5). Los datos de espaciado inter-planar d exhibidos en las SPF's son aquellos que pasaron el proceso de filtrado de los datos, preservando únicamente valores con errores asociados por debajo de la cota 10^{-4} . Las áreas en las figuras que se encuentran en blanco corresponden a valores que sobrepasaron dicha cota, por lo que fueron descartados. Es importante mencionar que las SPF's fueron graficadas usando la misma escala numérica y de colores, correspondiente al rango entre $-4000 \mu\varepsilon$ y $4000 \mu\varepsilon$, donde $1\mu\varepsilon=10^{-6} \varepsilon$.

En primera instancia, es de gran relevancia notar que hay ***distribuciones distintivas de micro-deformación en varias figuras de polos, indicando la presencia de tensiones inter-granulares importantes en el material.*** Es de importancia remarcar que cada punto en las SPF's corresponde a una dirección del vector de scattering del experimento, en el sistema de referencia de la muestra. Para la figura particular (hkl), aquellos granos con normales a los planos (hkl)

alineadas con la dirección de scattering, se encuentran en condición de difractar. Por lo tanto, la *micro-deformación* observada termina siendo una contribución pesada, por la textura, de todos aquellos granos que se encuentran en condición de difracción.

Para interpretar las SPF's, se asocia la escala de colores con el estado de deformación, en cada punto de la figura. La escala varía desde valores negativos de *micro-deformación* (indicando compresión, graficado en color azul) a valores positivos (representando tracción, presentado en color rojo). Los valores intermedios son graficados en un degradé de colores celeste, verde, amarillo y naranja, en ese orden. Por ejemplo, un área azul concentrada en la dirección radial, observada para los polos basales desde la muestra def5 hasta llegar a la def30, determina la presencia de un estado de compresión en esa dirección, para esos planos específicos. Contrariamente, un área naranja o roja orientada en la dirección radial indica la presencia de un estado de tracción, como se muestra para los polos (10-11) y (11-22) desde la muestra def5 a lo largo de todo el proceso de deformación.

Una observación general es que un incremento significativo de la *micro-deformación* es evidente a partir de comparar el material deformado respecto del extrudado (as_received). El material no deformado, presenta mayoría de valores en el entorno de $-1000\mu\epsilon$ (graficado en celeste en la escala de colores), mientras que el material deformado exhibe un rango mayor de valores que van desde $-4000\mu\epsilon$ a $4000\mu\epsilon$. Más aun, cada figura de polos presenta una distribución consistente de polos para todas las muestras medidas, correspondientes a todos los pasos de deformación en el proceso.

Para continuar, es interesante observar la evolución de la *micro-deformación* a lo largo del proceso. Inicialmente, todos los polos estudiados para el material extrudado muestran valores neutros de *micro-deformación* ($\sim 0\mu\epsilon$, indicado en verde claro) o áreas celestes representando valores de compresión ($\sim$ llegando a $-1000\mu\epsilon$). En el material deformado, se observan cambios significativos empezando por el primer paso del proceso de laminación (def5). Los polos basales muestran una considerable área de compresión centrada en la dirección radial (coordenadas $\rho=0^\circ$, $\phi=0^\circ$ de la PF) de aproximadamente $-3000\mu\epsilon$, con una inversión de signo de *micro-deformación* hacia la dirección tangencial (coordenadas $\rho=90^\circ$, $\phi=0^\circ$), manifestándose como un área pequeña de aproximadamente $1000\mu\epsilon$. Respecto de los polos prismáticos y piramidales, las estructuras de *micro-deformación* son complejas, mostrando tanto valores positivos como negativos de magnitud considerable. La interpretación de estas estructuras será descripta en la

implementación del modelo SODF descrito en el Capítulo III, y cuyos resultados se presentarán en el Capítulo V, donde las figuras de *micro-deformación* recalculadas serán presentadas.

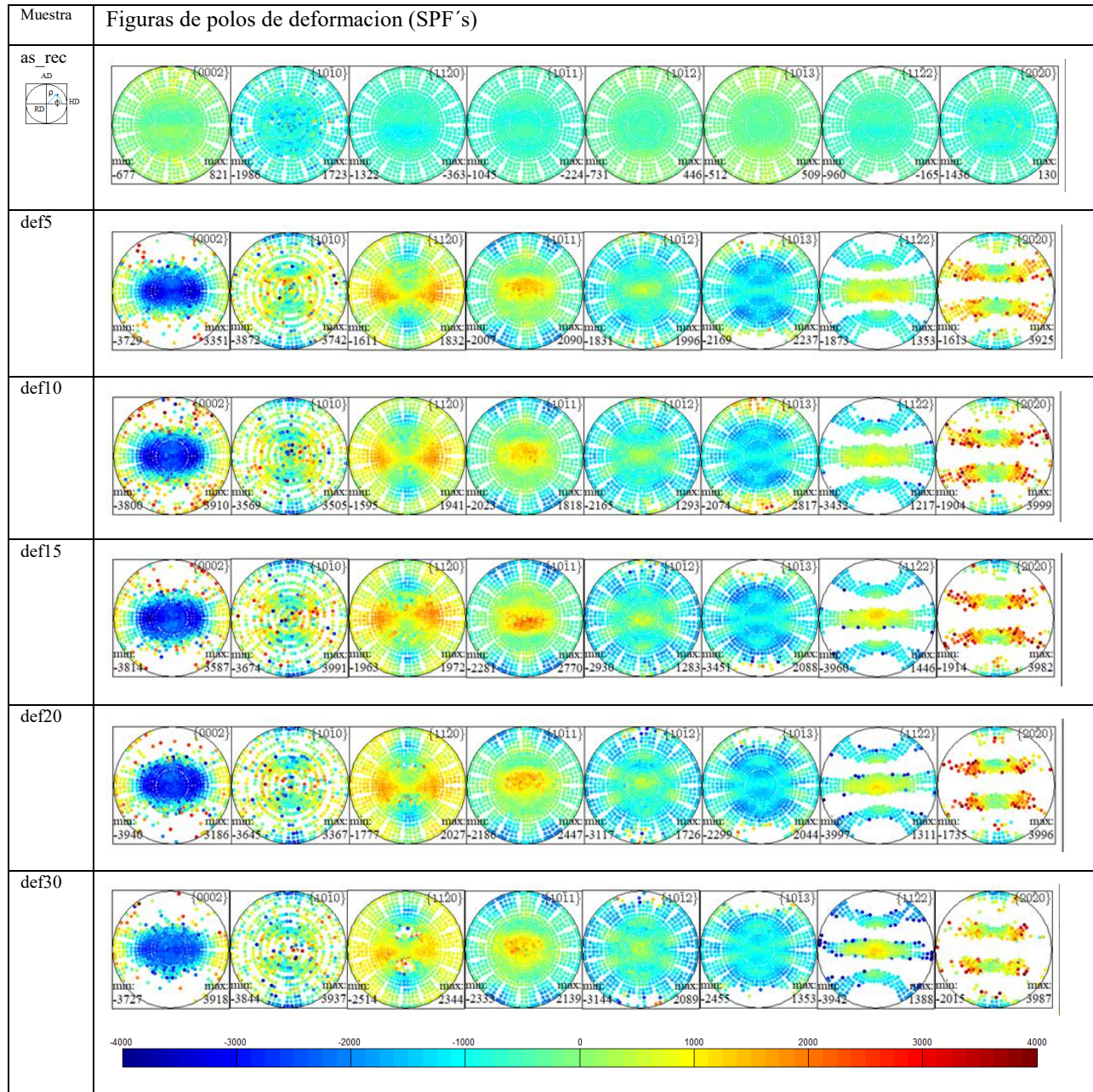


Figura IV.16. Figuras de polos generalizadas de deformación (SPF's), construidas a partir de datos ajustados de DN, realizado para el material de tubo de presión extrudado (muestra as_rec) y deformado (muestras; def5, def10, def15, def20 & def30). El grafico de la SPF representa la variable *micro-deformación* $\mu\epsilon=((d-d_0)/d_0)\times 10^{-6}$, graficada en términos de las coordenadas angulares (ρ , ϕ), correspondientes a los ángulos polar y azimutal respectivamente. Sistema de referencia: DR en el centro de la figura, (ρ , ϕ) = (0°, 0°), DH hacia la derecha, (ρ , ϕ) = (90°, 0°), y DA hacia arriba, (ρ , ϕ) = (90°, 90°), tal como se presenta en el esquema de la fila 1.

IV.2.4.4. Figuras de polos de ancho físico (PBPF's)

En esta sección, se presentan las figuras de polos de ancho físico (en inglés, *Physical Broadening Pole Figures, PBPF's*) de cinco polos seleccionados. Estas figuras se construyen utilizando los datos de ancho a mitad de altura ($FWHM$), obtenidos en el procedimiento de ajuste de los picos de difracción, tal como se describió en la Sección IV.2.3.2. El ancho observado experimentalmente ($FWHM$) está formado por dos contribuciones: el ancho instrumental ($FWHM_{INSTR}$) y el ancho físico ($FWHM_{PB}$). El ancho instrumental de los picos surge a partir de las condiciones ópticas e instrumentales del experimento de DN, mientras que el ancho físico debe su origen a la presencia de defectos cristalinos en el material (tensiones intra-granulares o de tipo III). El ancho resultante de los picos de difracción ($FWHM$) representa la convolución de estos dos efectos. En este estudio, una muestra patrón sin deformación no fue medida, por lo que el material as_received fue elegido como referencia.

Para las muestras de material deformado, el ancho físico fue calculado asumiendo que el ancho experimental está formado por las contribuciones de ancho instrumental y ancho físico de los picos, como se presenta en la Ec (7). Esta ecuación es aplicable cuando los picos de difracción medidos presentan perfil de tipo Gaussiano, al menos una proporción. El cálculo fue realizado para todas las direcciones de scattering presentes en las PBPF's. Los valores de ancho físico presentados en cada punto de las figuras fueron calculados usando la Ec (7), siendo reportados en Angstroms. Todas las figuras de polos construidas para todos los especímenes medidos son representadas en la misma escala de colores, facilitando la visualización general del fenómeno.

En relación con la interpretación de las figuras $FWHM_{PB}$, el efecto confiable de ensanchamiento de los picos se caracteriza por presentar áreas considerables coloreadas y transiciones suaves de colores dentro de las figuras. Este fenómeno fue cuidadosamente considerado en el análisis realizado. Consistentemente con los resultados de micro-deformación, las figuras de ancho $FWHM$ exhiben un patrón general homogéneo para el material no deformado (primera fila en Figura IV.17). Cabe notar que dichos valores fueron tomados como ancho instrumental en las evaluaciones subsiguientes. No obstante, **para las muestras de material deformado, se observa un comportamiento no homogéneo en las estructuras de las PBPF's, indicando la presencia de deformación producida por defectos, con dependencia de orientación de los granos** (filas subsiguientes en Figura IV.17). En concordancia con las SPF's, cada polo mantiene

una estructura consistente a lo largo del proceso de deformación, para todas las muestras deformadas.

Notablemente, las in-homogeneidades observadas en estas figuras son más suaves o menos abruptas que aquellas presentes en las SPF's, indicando que excepto para algunas excepciones, la mayor proporción de granos en el material exhiben niveles comparables de densidad de defectos. Es importante resaltar que estas excepciones pueden ser responsables del ensanchamiento observado en las PBPF basales, a lo largo de la dirección tangencial del tubo. En particular para los polos basales, es discernible un área de ensanchamiento de $\sim 0.015 \text{ \AA}$ en la dirección radial (coordenadas $\rho=0^\circ$, $\phi=0^\circ$) y de $\sim 0.025 \text{ \AA}$ (coordenadas $\rho=90^\circ$, $\phi=0^\circ$) en la dirección tangencial del tubo. Dicho ensanchamiento se acentúa gradualmente acorde al aumento de deformación plástica acumulada en el material. El ancho físico de los polos (11-20), (10-11), (10-12) y (10-13) muestra cambios sutiles en distintas direcciones. No obstante, el incremento pronunciado en el ancho se torna evidente a medida que avanza el proceso de laminado.

En resumen, la descripción cualitativa de las PBPF's confirma que la deformación producida por defectos puede variar según la orientación de los granos, resultado que es consistente con la evaluación de las SPF's. Un análisis más detallado y la cuantificación de las tensiones intra-granulares no se encuentra presente debido a que excedía los objetivos de este trabajo, quedando como una línea abierta de investigación para la realización de trabajos futuros.

$$FWHM_{PB}^2 = FWHM_{EXP}^2 - FWHM_{INSTR}^2 \quad (7)$$

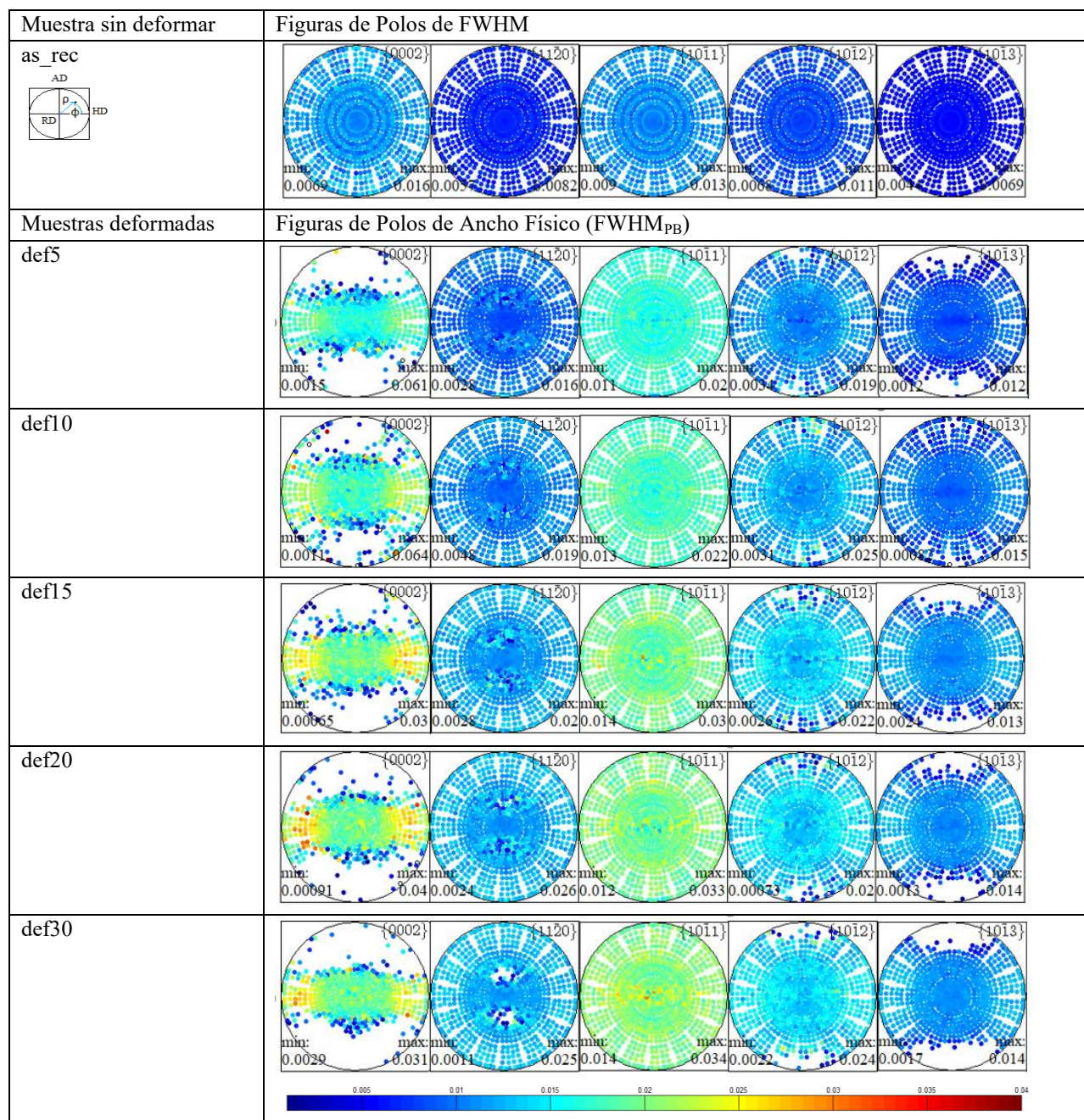


Figura IV.17. Primera fila. Figuras de Polos de Ancho (FWHM) para el material no deformado de tubo de presión. **Filas sub-siguientes.** Figuras de Polos Generalizadas de Ancho Físico (PBPF's) de polos basales, prismáticos y piramidales, construidas a partir de los datos ajustados de DN para el material de tubo de presión deformado (muestras; def5, def10, def15, def20 & def30). El grafico PBPF representa a la variable FWHM_{PB} [Å] graficada en función de las coordenadas angulares (ρ , ϕ), correspondientes a los ángulos polar y azimutal respectivamente. Sistema de referencia: DR en el centro de la figura, (ρ , ϕ) = (0°, 0°), DH hacia la derecha, (ρ , ϕ) = (90°, 0°), y DA hacia arriba, (ρ , ϕ) = (90°, 90°), tal como se presenta en el esquema de la fila 1.

IV.3. EXPERIMENTO DE DIFRACCION DE RAYOS X REALIZADO EN APS

IV.3.1. Objetivo del experimento

EL objetivo del experimento de Difracción de Rayos X de alta energía, fue el de estudiar las variables metalúrgicas de interés en el material de tubo de presión en distintas condiciones de procesamiento (proceso de producción), con alta precisión, y con la particularidad de estudiar su dependencia en función de la orientación, tal como fue introducido en la Sección I.4. Los experimentos de Difracción de Rayos X de luz sincrotrón tuvieron lugar en la *fente I-ID* de la facilidad *Advanced Photon Source (APS)*, perteneciente al laboratorio *Argonne National Laboratory*, que depende de la oficina *Science-Basic Energy Sources*, del *Departamento de Energía de USA* (Figura IV.18 , <https://www.aps.anl.gov>). La fuente APS es una facilidad que presenta una de las tecnologías más complejas a nivel mundial. La facilidad de investigación provee haces de rayos X de alta energía con una amplia gama de aplicaciones en la investigación, en diversas disciplinas, tales como la ciencia de los materiales.



Figura IV.18. Fotografía de la Fuente Avanzada de Fotones (Advanced Photon Source, APS), situada en Illinois, USA.

IV.3.2. Preparación de muestras

Con el objetivo de estudiar el desarrollo de las tensiones inter-granulares en las distintas etapas del proceso de producción de los tubos de presión (ver Sección I.2), se extrajeron cupones en tres condiciones de procesamiento. Las etapas corresponden al material extrudado (previo al laminado), laminado en frío (20% de deformación plástica) y al producto terminado, laminado con 30% de deformación plástica acumulada y sometido al proceso de autoclave, realizado a 400° por 24hs. El material de tubo de presión extrudado fue provisto por Wah Chang Corp. y el proceso de laminado fue realizado en PPFAE-DTC-CAE-CNEA (ver Sección I.3).

Los cupones fueron maquinados hasta alcanzar una forma cilíndrica, con diámetro de 3 mm y 4 mm de largo, manteniendo en todos los casos la dirección longitudinal del cilindro paralela a la dirección tangencial de los tubos (ver Figura IV.19).

En el Capítulo I se abordaron los temas de tensiones residuales en el material de tubo de presión, y se mencionó el alcance de las tensiones macroscópicas e inter-granulares en la microestructura (Secciones I.4.3 y I.4.4). Mientras que las tensiones macroscópicas reportadas en el tubo de presión laminado alcanzan valores en el rango de [-150, -50] MPa [28], se espera un relevado de dichas tensiones de compresión en el proceso de autoclave que alcanza varias decenas de MPa. En el presente caso, se espera que la relajación de tensiones ocurra en el proceso de corte del tubo, realizado para extraer los cupones que fueron reducidos a la geometría final de la muestra. Aunque las tensiones macroscópicas, producto del proceso de deformación, se espera que se relajen en el corte de los cupones, las tensiones inter-granulares e intra-granulares (resultantes de los defectos internos de los granos) pueden prevalecer al procedimiento de preparación de muestras. Dichas tensiones representan el objeto de nuestro estudio.

IV.3.3. Desarrollo del experimento de difracción de Rayos X de luz sincrotrón

El experimento de difracción de Rayos X de alta energía (80keV) fue realizado en la línea 1-ID del sincrotrón APS, perteneciente al laboratorio ANL, utilizando la geometría de transmisión. A partir de los patrones de difracción colectados en un detector de 2D, se podrá realizar la conversión y caracterización de la variable espaciado inter-planar “ d ” de manera muy precisa (dispersión a partir del orden 10^{-4}), permitiendo el cálculo de las tensiones inter-granulares del material en las distintas condiciones de procesamiento. A partir de la construcción de los patrones convencionales de difracción de *Intensidad* vs. d , se presenta el estudio del área de los

picos para las determinaciones de la textura cristalina de las distintas fases en el material. Partiendo de las distintas variables de la difracción, se construirán las figuras de polos generalizadas, para lo que se presentará una descripción detallada en cada sección correspondiente.

IV.3.3.1. Set up experimental

Se presenta un esquema de la configuración experimental en la Figura IV.19. La muestra cilíndrica se posiciona en el dispositivo de rotación con su dirección longitudinal en la vertical (dirección transversal del tubo). El haz monocromático de RX ($\lambda=0.15\text{\AA}$) atraviesa la muestra produciendo patrones de difracción en forma de cono, que son colectados por un detector de 2D, correspondiente a una pantalla sensitiva de alta velocidad, que se encuentra ubicada a una distancia de ~ 2035 mm por detrás de la muestra. El haz directo es bloqueado por la muestra, y como resultado se registran en la pantalla los patrones de difracción en 2D, correspondientes a los anillos de Debye. Los anillos correspondientes a los distintos planos cristalinos de la fase α -Zr, que se encuentran en condición de difracción, se observan claramente en la imagen de la Figura IV.19. El haz de RX es colimado a una sección de $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$, que ilumina el centro del cilindro. El detector de RX presenta un área sensible con dimensiones de $410\text{ mm} \times 410\text{ mm}$, donde un pixel tiene una dimensión de $0.2\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$. El tiempo de exposición fue calibrado a 0.1 s para evitar la saturación del detector. La distancia entre la muestra y el detector fue elegida de tal manera de poder resolver un gran número de anillos de difracción, pudiendo registrar más de diez anillos completos. A su vez, la resolución angular en la placa de detección permite la determinación de la variable micro-deformación en el orden de $\sim 100\mu\epsilon$.

Las muestras fueron rotadas en torno a la dirección vertical (correspondiente a la dirección tangencial del tubo) desde -90° a 90° , con un paso de 5° , y cada una de las imágenes producida fue registrada. Para calibrar la longitud de onda utilizada y la distancia de la muestra al detector, una muestra de Ceria fue utilizada para la calibración.

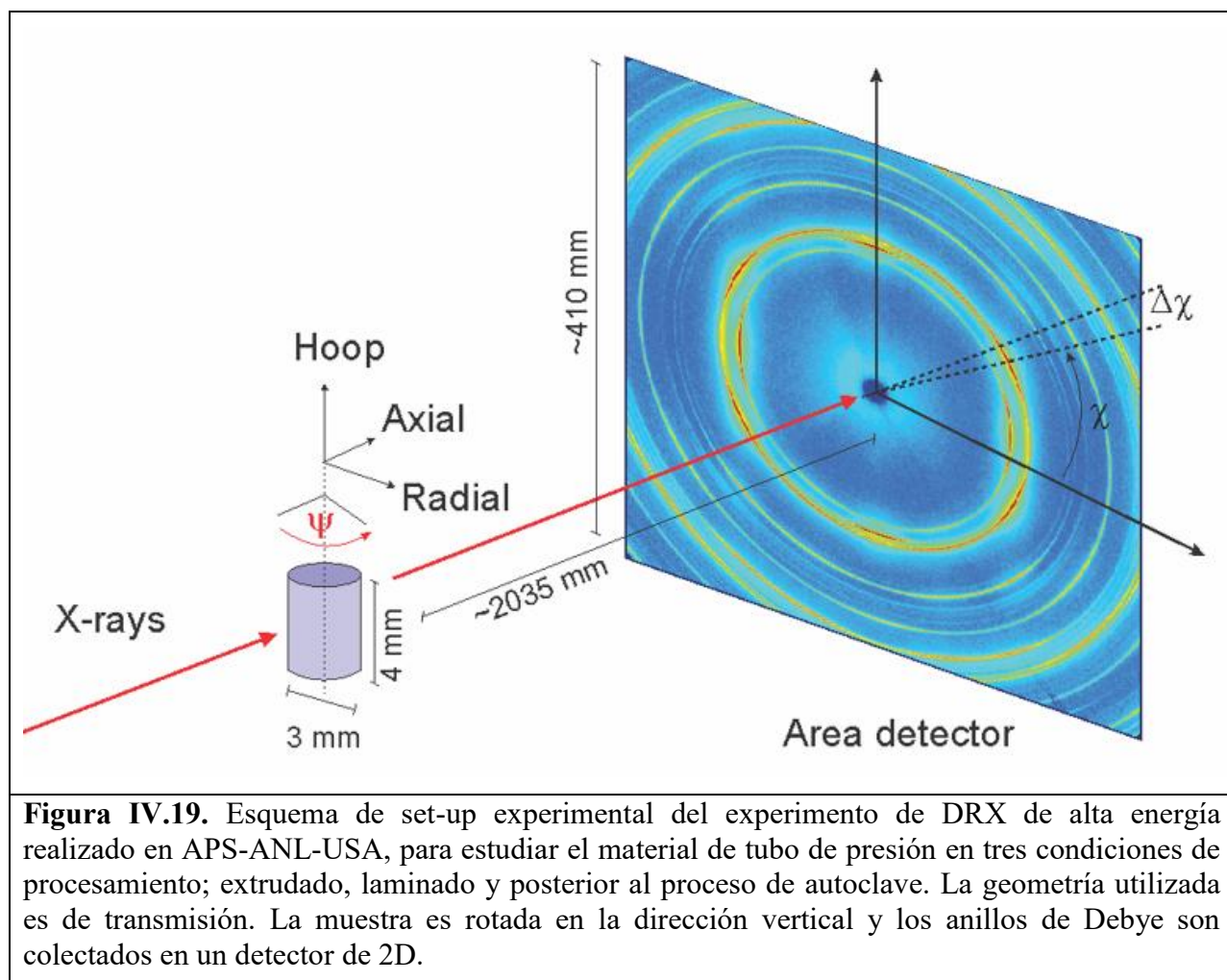


Figura IV.19. Esquema de set-up experimental del experimento de DRX de alta energía realizado en APS-ANL-USA, para estudiar el material de tubo de presión en tres condiciones de procesamiento; extrudado, laminado y posterior al proceso de autoclave. La geometría utilizada es de transmisión. La muestra es rotada en la dirección vertical y los anillos de Debye son colectados en un detector de 2D.

IV.3.3.2. Procesamiento de datos experimentales

El procedimiento de análisis de los datos consiste en realizar las correcciones geométricas de las imágenes de los patrones de anillos de Debye (Figura IV.19), de tal manera que las intensidades obtenidas dependan únicamente de la muestra y de la geometría del experimento de difracción. Luego de definir un centro de la imagen, la imagen corregida es transformada a una serie de difractogramas- 2θ , los cuales son analizados como escaneos θ - 2θ convencionales. Los anillos de Debye se dividen en 72 ángulos azimutales, denotados $\Delta\chi$ en la Figura IV.19. Cada difractograma corresponde a una sección angular de ancho de 5° ($\Delta\chi = 5^\circ$). Los valores de Intensidad en cada sección son utilizados para construir difractogramas de *Intensidad* vs. espaciado inter-planar d , donde la intensidad es promediada sobre $\Delta\chi$, y el radio r es transformado a los valores de espaciado inter-planar d (Figura IV.20.a). Para cada imagen de

Debye, un total de 72 difractogramas fueron generados, cada uno correspondiente a un ángulo χ diferente. Los picos asociados a las fases observadas fueron indexados y ajustados, utilizando códigos en lenguaje MatLab, desarrollados por el grupo de investigación. Para el proceso de ajuste de los picos se utilizaron funciones de tipo pseudo-Voigt. En la Figura IV.20.b se presenta un ejemplo donde tres picos de las fases α -Zr y β -Zr fueron simultáneamente ajustados ($\alpha(10-11)$, $\beta(110)$, y $\alpha(0002)$). Los parámetros resultantes del ajuste de los picos, tales como la intensidad máxima, el espaciado inter-planar d , el ancho a mitad de altura (FWHM) y el factor de forma, fueron registrados para todos los picos, para el ángulo azimutal χ así como también para el ángulo de rotación vertical de la muestra ψ . Luego, en la Figura IV.20.c se presenta la proyección estereográfica de una figura de polos, donde se muestra la ubicación del vector de scattering de la difracción correspondiente a una sección del patrón de anillos de Debye. La descripción detallada de los ángulos en esta figura se retomará hacia el final de esta sección, con la descripción de la construcción de las figuras de polos generalizadas.

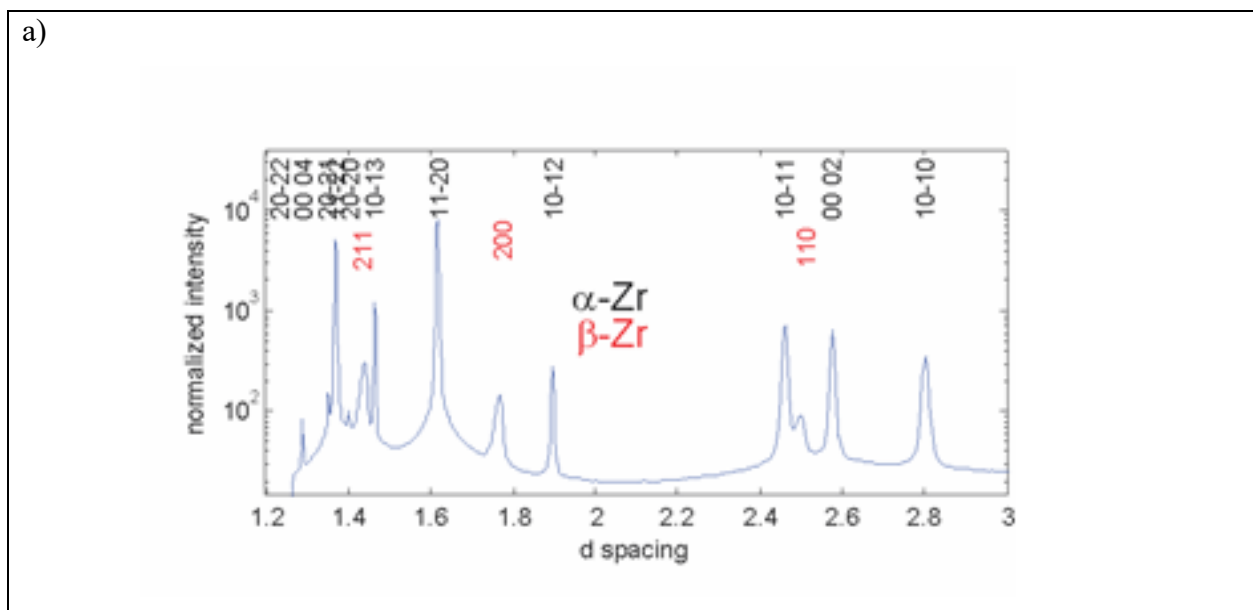
Es importante destacar que el uso de un detector de alto ángulo y al realizar el experimento con RX de alta energía, permitió generar los patrones de anillos de Debye completos incluyendo un amplio rango de espaciados inter-planares. Más aun, la rotación de la muestra dio lugar a la cobertura completa de las figuras de polos para un vasto número de picos de difracción. Debido a que el haz difractado pasa a través del mismo volumen de material para todos los ángulos a lo largo del anillo de Debye, no fue necesario realizar correcciones de atenuación en la intensidad del haz.

Para continuar, se describirá el proceso de la construcción de las figuras de polos generalizadas. A partir de consideraciones geométricas, existe una relación directa entre el par de ángulos (χ, ψ) y un punto en la figura de polos. Tal como se muestra en la Figura IV.20.c, al realizar el barrido de un anillo de Debye (χ variando desde 0 hasta 360°), dos líneas de puntos experimentales se dibujan en el gráfico de figura de polos. Cuando se realiza la rotación en el ángulo ψ sobre el eje propio de la muestra, la posición de las líneas en la proyección estereográfica presenta un corrimiento (dado exactamente por el valor de dicho ángulo rotación ψ).

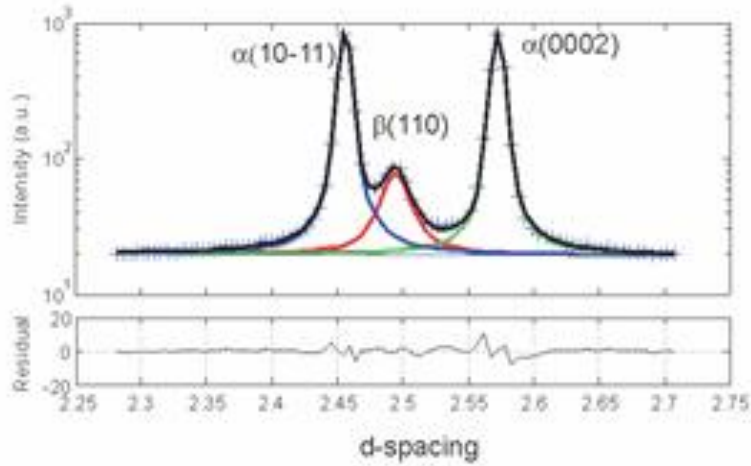
Los gráficos de figuras de polos generalizadas pueden ser contruidos a partir de graficar varios parámetros relativos a los picos de difracción. Las figuras de polos convencionales, utilizadas en el análisis cuantitativo de la textura, son construidas particularmente utilizando la intensidad integrada, en otras palabras, el área de los picos de difracción. Las figuras de polos de micro-

deformación de la red, son construidas graficando la variable $\varepsilon = (d - d_o)/d_o \times 10^6$, donde ε da cuenta de la micro-deformación, d corresponde al espaciado inter-planar ajustado de un dado pico y d_o representa al espaciado inter-planar del mismo pico que se encuentra en condición libre de tensión. También a partir de la Figura IV.20.c, se observa la convención utilizada para identificar las direcciones principales correspondientes al sistema de referencia de la muestra; la dirección radial se encuentra en el centro (DR), la dirección tangencial hacia la derecha (DH) y la dirección axial hacia arriba (DA). A su vez, en vez de trabajar con los ángulos (χ , ψ), es conveniente definir un nuevo par de ángulos (ρ , ϕ) para identificar cada punto en la figura de polos. El ángulo ρ varía de 0° a 90° y representa el ángulo que forma el vector de scattering con la dirección DR, mientras que ϕ corresponde al ángulo que forma el vector de scattering y la dirección DH, en su proyección perteneciente al plano DR-DH. En particular, la dirección DR se representa con el par de ángulos (0° , ϕ) con ϕ tomando cualquier valor, la dirección DA corresponde al par (90° , 90°), mientras que la dirección DH se representa por los ángulos (90° , 0°).

Finalmente en términos del procesamiento de los datos, la herramienta MTEX toolbox [37] de MatLab fue utilizada para generar las figuras de polos generalizadas así como también para analizar la función distribución de orientaciones (ODF).



b)



c)

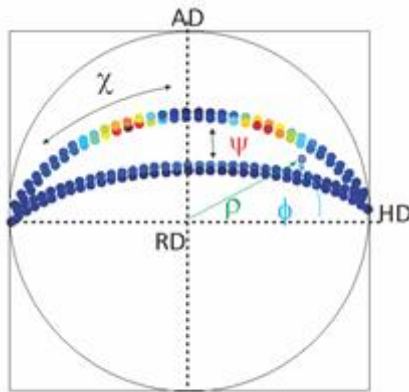


Figura IV.20.a) Diffractogramas de Intensidad vs espaciado inter-planar d generados a partir de promediar los valores en las secciones $\Delta\chi=5^\circ$ en la imagen de anillos de Debye. Los picos correspondientes a la fase α -Zr y a la fase minoritaria β -Zr se encuentran indexados. **b)** Procedimiento de ajuste simultaneo de tres picos de las fases α -Zr y β -Zr, $\alpha(10-11)$, $\beta(110)$, y $\alpha(0002)$, representados cada uno en color azul, rojo y verde, respectivamente. **c)** Proyección estereográfica en figura de polos de la variable área del pico del pico de difracción, para vectores de scattering correspondientes a distintos puntos en el anillo de Debye y para dos ángulos de rotación de la muestra (χ , ψ).

IV.3.4. Resultados

IV.3.4.1. Textura cristalográfica

IV. 3.4.1.1. Fase α -Zr

Se presentan en la Figura IV.21 (izquierda) los resultados de cinco figuras de polos experimentales de Intensidad de la fase α -Zr, para el material extrudado (EXT), laminado (L) y posterior al proceso de autoclave (TT). En la columna derecha se presentan las secciones $\Phi_1=0^\circ$ de la ODF, para las tres condiciones, en donde las componentes más prominentes de la textura aparecen. La textura se caracteriza por la presencia de una fibra de considerable intensidad con la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ alineada con la DA del tubo. Dicha fibra es la responsable de la importante contribución de intensidad a lo largo del ángulo Φ , para $\Phi_1=\Phi_2=0^\circ$. Esto significa que los ejes c de los hexágonos se concentran en el plano DR-DH, presentando la mayor intensidad para aquellos granos orientados con su eje c paralelo a la dirección DH ($\Phi=90^\circ$), con una disminución suave a medida que los granos se orientan según la dirección DR ($\Phi=0^\circ$). Como se puede ver a partir de los cortes de la ODF, para el material laminado se presenta un leve aumento de intensidad para los granos orientados según DH (g_{hoop}) y una reducción de intensidad para $\Phi < 40^\circ$. Este hecho se interpreta como una concentración de la textura en la dirección tangencial generada por el proceso de laminación. Es de importancia mencionar otra orientación particular de los granos, correspondiente a $\Phi_2=0^\circ$, $\Phi \sim 70^\circ$, denominada g_{tilted} , en la cual existe una mayor probabilidad de precipitación de hidruros, debido al ingreso de hidrógeno por la corrosión producida por el agua en los tubos de presión. Este aspecto va a ser revisitado en términos de los presentes experimentos.

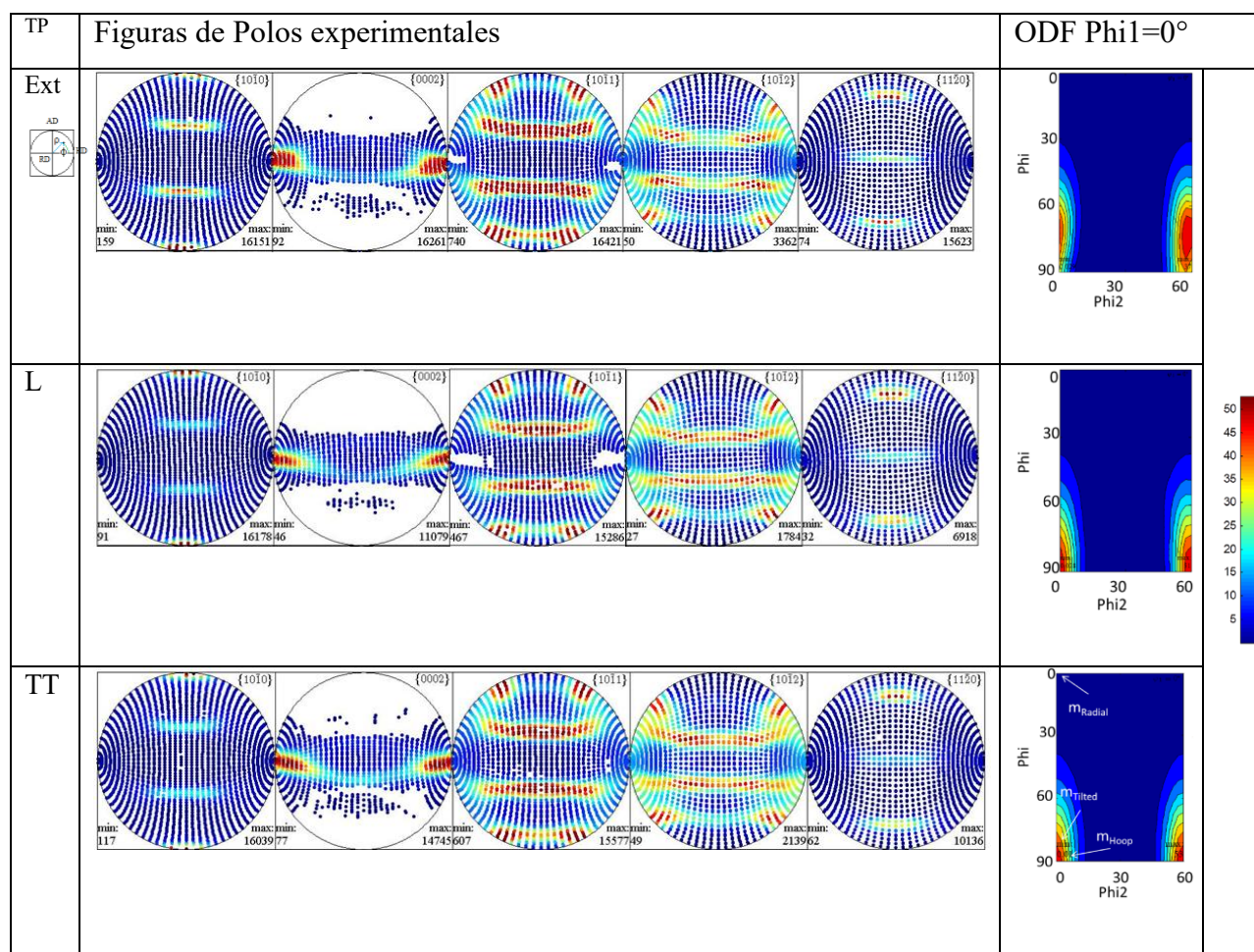


Figura IV.21. Textura fase α -Zr. *Columnas a la izquierda.* Figuras de Polos experimentales de Intensidad Integrada de polos basales, prismáticos y piramidales, construidas a partir de los datos ajustados y filtrados del experimento DRX-APS, para el material de tubo de presión extrudado, laminado (L) y relevado de tensiones (TT). El grafico de la figura de polos representa la variable Área del pico de difracción (A) graficada en términos de las coordenadas angulares (ρ , ϕ), correspondientes a los ángulos polar y azimutal respectivamente. El sistema de referencia de la muestra corresponde a la dirección radial (DR) en el centro de la figura, con coordenadas (ρ , ϕ) = (0° , 0°), la dirección tangencial (DH) hacia la derecha con ángulos (ρ , ϕ) = (90° , 0°) y la dirección axial (DA) hacia arriba con coordenadas (ρ , ϕ) = (90° , 90°), tal como se muestra en el esquema de la fila 1. *Columna a la derecha.* Función Distribución de Orientaciones (ODF), sección $\Phi_1=0^\circ$ ($0^\circ < \Phi_2 < 60^\circ$ y $0^\circ < \Phi < 90^\circ$). La escala de colores está representada en MTR (multiples of times random).

IV. 3.4.1.2. Fases minoritarias: β -Zr y ω -Zr

Además de la contribución de la fase mayoritaria α -Zr, Los difractogramas experimentales revelaron la presencia de la fase β -Zr cúbica en las muestras, y la contribución adicional de la fase ω -Zr hexagonal, en el material sometido al proceso de autoclave. La fase ω -Zr resulta de la descomposición de la fase β -Zr meta-estable a 400°C, temperatura a la que se realiza dicho tratamiento térmico [10].

La transformación de las fases α - β en el Zr es un fenómeno estudiado que sigue la relación de orientación de Burgers (en inglés, *Burgers Orientation Relationship*, BOR) entre las redes cristalográficas. Esto quiere decir que existe una relación de orientación entre polos y direcciones principales en las estructuras de las fases. Específicamente, se denota $\alpha(0001)//\beta(110)$ a la relación entre el plano (0001) de la fase α -Zr, orientado paralelo al plano (110) de la fase β -Zr, y $\alpha<11-20>//\beta<111>$, a la relación entre las direcciones $<11-20>$ de la fase α -Zr, orientada paralela a dirección $<111>$ de la fase β -Zr [57, 58, 47, 49]. A su vez, la fase ω -Zr se forma precipitándose a partir de la fase β -Zr, también siguiendo una relación de orientación específica, la cual se denota $\beta(111)//\omega(0001)$ y $\beta<-110>//\omega<11-20>$ [52, 53].

En la presentación y análisis de los resultados de textura cristalográfica de las fases minoritarias, las figuras de polos experimentales y ODF's calculadas a partir de los datos medidos de la fase secundaria, serán comparadas con los resultados teóricos obtenidos a partir de aplicar las relaciones de orientación correspondientes, reportadas en la literatura, sobre las ODF's experimentales de la fase principal.

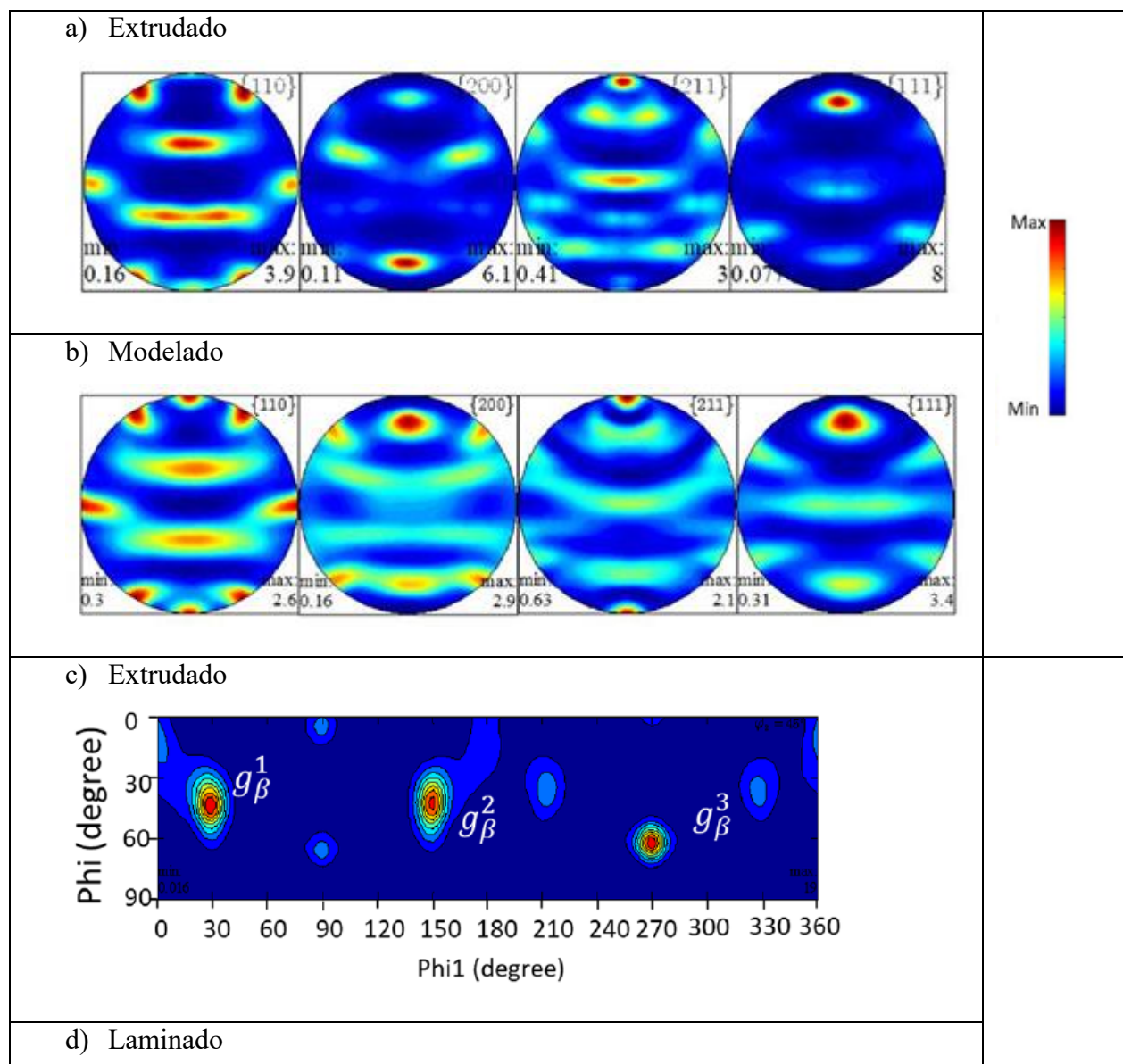
A partir de los datos medidos para la fase β -Zr, se pudieron resolver cuatro picos de difracción de manera exitosa para el material extrudado y laminado, correspondientes a los picos (110), (200), (211), y el pico (220) de segundo orden. La ODF fue evaluada usando los tres primeros picos. En la Figura IV.22.a se presentan las figuras recalculadas (a partir de la ODF) correspondientes a los primeros tres picos mencionados, adicionando un cuarto polo relativo a los planos (111). En la Figura IV.22.b se presentan las respectivas figuras de polos teóricas evaluadas a partir de aplicar la relación de orientación de Burgers a la ODF de la fase α -Zr, presentada en la Figura IV.21. Para realizar esta evaluación se asumieron dos hipótesis: (i) todas las variantes posibles de orientaciones se les asigna la misma probabilidad de ocurrencia, y (ii) todos granos correspondientes a la fase α -Zr tienen la misma probabilidad de transformación. Es decir, el número de cristales secundarios de la fase β -Zr depende directamente del número de cristales de

la fase original α -Zr de cada orientación presentes en el material. La comparación de las Figuras IV.22.a y b revela que la relación de orientación de Burgers reproduce exitosamente todos los polos observados en la textura de la fase β -Zr. Sin embargo, aunque las mismas componentes de la textura están presentes en las figuras de polos experimentales y teóricas, existen variaciones en las intensidades de los polos. Notablemente, existe una asimetría respecto de la intensidad de los polos entre los hemisferios norte y sur de las figuras, la cual es menos pronunciada en la figura b. El origen de estas diferencias indica que alguna de las dos hipótesis asumidas para realizar el cálculo, no se cumple completamente, y para elaborar una justificación se necesita ahondar en la investigación del tema.

En la Figura IV.22.c se presenta la sección $\Phi_2=45^\circ$ de la ODF correspondiente a la fase β -Zr para el material extrudado, donde se identifican tres componentes principales de textura. Específicamente, las componentes denominadas g_β^1 y g_β^2 aparecen en las coordenadas $\Phi=45^\circ$ y $\Phi_1=30^\circ$ y 150° , respectivamente, correspondiendo a la orientación $\{223\}<522>$. La componente denotada g_β^3 aparece en las coordenadas $\Phi=60^\circ$ y $\Phi_1=270^\circ$, y corresponde a la orientación $\{332\}<113>$. La Figura IV.22.d muestra el correspondiente corte de la β -Zr ODF para el material laminado, donde no se observan mayores cambios en la textura del material, debido a que las principales componentes de la textura conservan su ubicación en el espacio de Euler. En el caso del material extrudado, los polos se encuentran más concentrados que en el caso del material laminado. Cabe remarcar que las tres componentes de textura mencionadas son suficientes para explicar las estructuras presentes en los polos de la Figura V.22.a.

Con el fin de poder evaluar el alcance que tiene el proceso de autoclave sobre la textura de la fase β -Zr, se presenta la Figura IV.23 donde se comparan las figuras de polos experimentales (200) construidas para las tres condiciones de procesamiento del material, en conjunto con la figura (200) teórica presentada en la Figura IV.22. Cada punto en la figura de polos experimental corresponde a una medición, con la escala de color en cuentas y donde las regiones que se encuentran en blanco corresponden a orientaciones cuyas cuentas se encontraban por debajo de la cota de aceptación. Tal como se mencionó, luego del proceso de laminado no aparecen cambios significativos en la textura, únicamente un ensanchamiento de los polos, lo que se refleja en un decaimiento de la intensidad máxima de la figura en un $\sim 40\%$. En contraste, la estructura de polos cambia totalmente para el material sometido al proceso de autoclave. Los tres polos intensos provenientes de las orientaciones principales g_β^1 , g_β^2 y g_β^3 desaparecieron, y una

estructura compuesta por cinco polos distintos emerge, pero presentando un orden de magnitud menor en la intensidad máxima de los polos presentes en la figura. La comparación con la figura de polos teórica revela que estas orientaciones se esperaban a partir de la aplicación de la relación de orientación de Burgers. De hecho, se encuentran presentes en las figuras de polos del material extrudado y laminado, pero la intensidad de los polos es muy baja para ser distinguida de la escala de color general. Lo que se puede deducir a partir de estos datos experimentales es que durante el proceso de autoclave la descomposición de la fase β -Zr ocurre principalmente en granos que corresponden a las tres orientaciones principales, g_{β}^1 , g_{β}^2 y g_{β}^3 , y es mucho menos probable que ocurra en granos que presentan otras orientaciones.



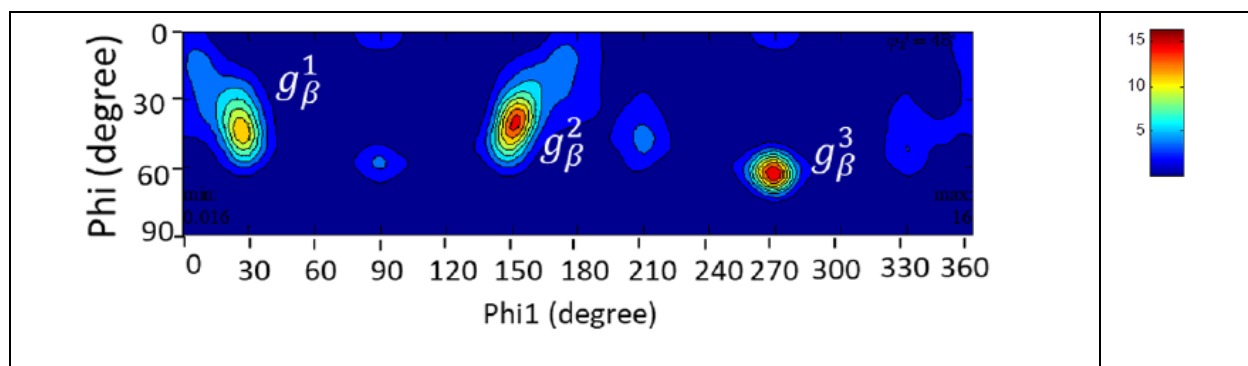


Figura IV.22. Textura fase β -Zr. Arriba: **a)** Figuras de polos reconstruidas de muestra extrudada. **b)** Figuras de polos teóricas, evaluadas aplicando relación de orientación de Burgers a textura de la fase α -Zr (Figura IV.21). Abajo: Sección $\Phi_2=45^\circ$ de la ODF construida a partir de los datos experimentales para: **c)** muestra extrudada y **d)** muestra laminada. Las escalas de color se representan en MTR.

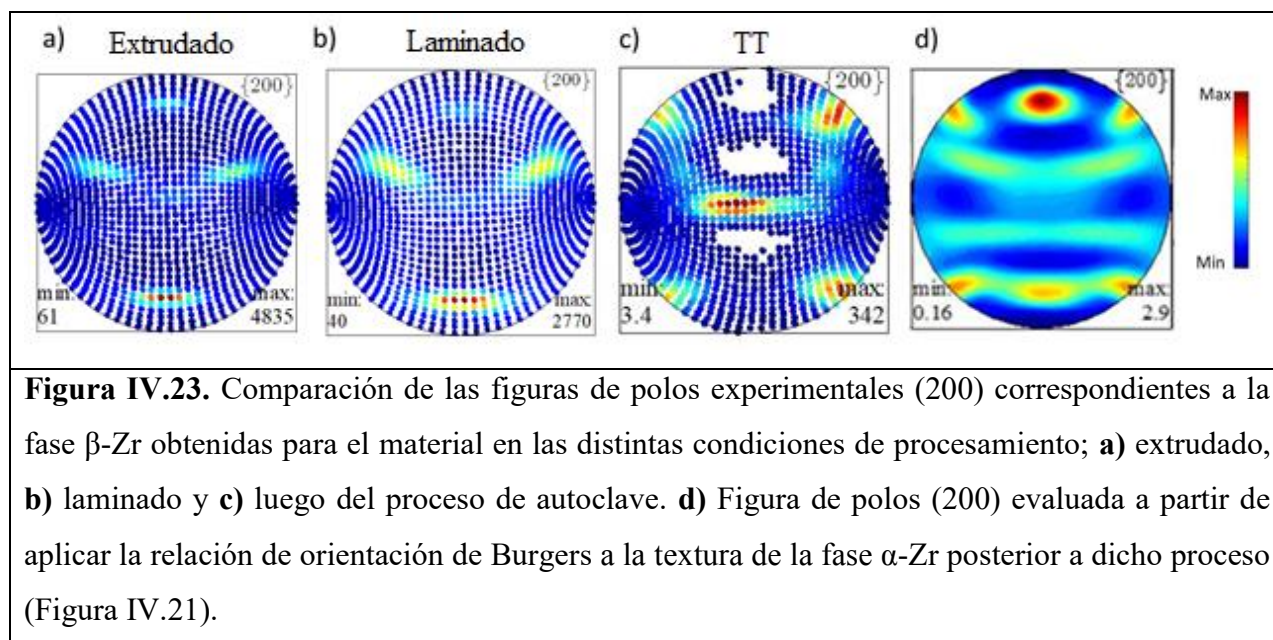


Figura IV.23. Comparación de las figuras de polos experimentales (200) correspondientes a la fase β -Zr obtenidas para el material en las distintas condiciones de procesamiento; **a)** extrudado, **b)** laminado y **c)** luego del proceso de autoclave. **d)** Figura de polos (200) evaluada a partir de aplicar la relación de orientación de Burgers a la textura de la fase α -Zr posterior a dicho proceso (Figura IV.21).

Aunque no fue posible producir una función ODF de la fase β -Zr posterior al proceso de autoclave (baja intensidad en los polos medidos), si se pudo lograr construir una ODF detallada de la fase ω -Zr que resultó de la descomposición. Varios picos distintivos de la fase ω -Zr fueron claramente resueltos, incluyendo los picos (0001), (11-21), (20-21) y (11-22); y las figuras experimentales se presentan en la Figura IV.24.a. Tal como se mencionó previamente, las regiones en blanco corresponden a intensidades de los picos que se encuentran por debajo de la

cota aceptada. La Figura IV.24.b presenta un corte de la ODF evaluada a partir de los datos experimentales, correspondiente a la sección $\Phi_1=90^\circ$. La intensidad de la ODF fuera de esta sección es baja, y la textura de la fase ω -Zr puede ser representada por un único polo distribuido alrededor de la orientación con coordenadas $\Phi_1=60^\circ$, $\Phi_2=30^\circ$, y $\Phi_3=90^\circ$. Esta orientación corresponde a los hexágonos con su eje c rotado 30° desde la dirección axial del tubo, a lo largo de la dirección axial-radial, tal como se puede observar en la figura de polos (0001). Es de interés mencionar que pese a que la textura de la fase β -Zr del material extrudado y laminado exhibe una asimetría, en términos de las contribuciones superior e inferior en las figuras de polos, la textura de la fase resultante ω -Zr es simétrica. En la Figura IV.24.c se presenta la misma sección de la ODF mostrada en b, correspondiente a la ODF teórica obtenida para la fase ω -Zr, a partir de aplicar la relación de orientación reportada en la literatura $\omega(0001)//\beta(111)$ y $\omega\langle 11-20 \rangle//\beta\langle 110 \rangle$, a la textura de la fase β -Zr presentada en la Figura IV.22. Nuevamente, dicha evaluación toma en consideración las dos hipótesis (i) y (ii) mencionadas para la evaluación de la textura β -Zr, esto es, la asignación de igual probabilidad para todas las variantes y orientaciones de los granos. El polo principal observado a $\Phi_1=60^\circ$ en la Figura IV.24.b se reproduce con gran similitud, indicando que la relación de orientación entre estas dos fases se respeta. No obstante, polos adicionales aparecen en la ODF estimada que no fueron observados en la textura experimental, tal como el polo que se presenta en las coordenadas $\Phi_1=0^\circ$, $\Phi_2=30^\circ$, $\Phi_3=90^\circ$ (Figura IV.24.c). Las características de la textura experimental ω -Zr, puede ser bien reproducida, considerando que solo las componentes de la textura β -Zr más intensas, g_{β}^1 , g_{β}^2 y g_{β}^3 , se descomponen. Este hallazgo se encuentra alineado con la información provista por la figura de polos (200) de la fase β -Zr, como fue abordado a partir de la Figura IV.23, indicando que los granos con esas orientaciones tienen mayor probabilidad de transformarse en la fase ω -Zr. Por lo tanto, estos resultados revelan que la cinética de transformación de la fase β -Zr efectivamente depende de la orientación de los granos de dicha fase β -Zr original que da lugar a la transformación.

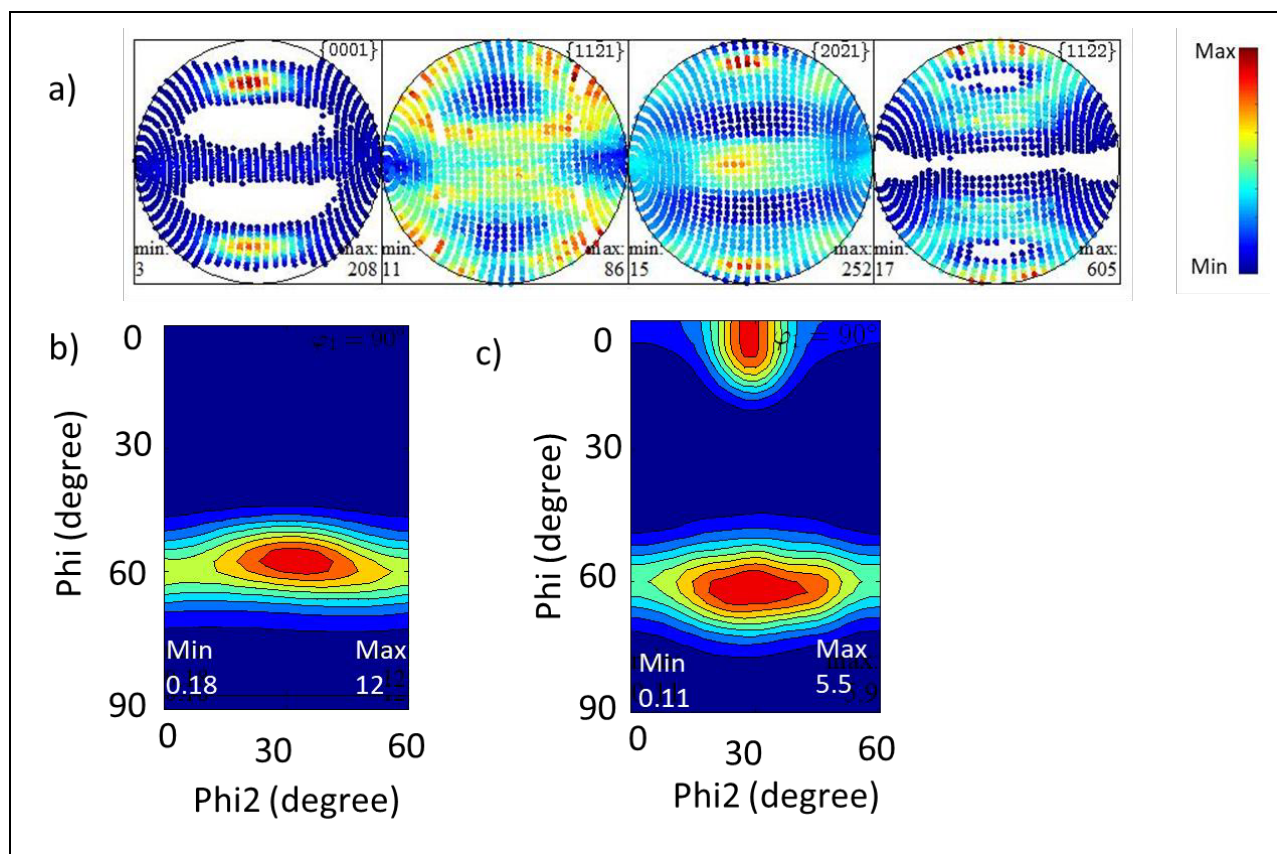


Figura IV.24. Textura de la fase ω -Zr en el material sometido al proceso de autoclave. Arriba: **a)** Figuras de polos experimentales, con la escala de color en cuentas. Abajo: Comparación de la sección $\Phi_1=90^\circ$ de la ODF experimental (**b**), con la ODF teórica (**c**), evaluada al aplicar la relación de orientación $\omega(0001)//\beta(111)$ and $\omega\langle 11-20 \rangle // \beta\langle 110 \rangle$, a la textura de la fase β -Zr (Figura IV.22). Ambas ODF presentan su escala en MTR.

IV.3.4.2. Deformación en función de la orientación: Strain Pole Figures

Esta sección presenta las figuras de polos experimentales de micro-deformación correspondientes a la fase α -Zr en las tres condiciones de procesamiento, a la fase β -Zr para el material extrudado y laminado, y para la fase ω -Zr en el caso del material sometido al proceso de autoclave. Tal como se describió en las secciones previas, los valores de espaciado inter-planar d en la condición libre de tensión, referidos a los picos de difracción estudiados, son requeridos para la construcción de las figuras de polos de deformación. Debido a que dichos valores no son directamente accesibles para el material de Zr-2.5%Nb, compuesto por una fase α mayoritaria y fases minoritarias de distintas composiciones, se presentaran los supuestos y los valores

adoptados para cada fase en las secciones subsiguientes. La hipótesis básica asumida en todos los casos es que existe una celda unitaria sin tensión para cada fase (la denominamos “no estresada”), y los valores de espaciado inter-planar sin tensión utilizados para construir las figuras de polos de deformación, son evaluados de los parámetros de red de dichas celdas unitarias mencionadas.

IV.3.4.2.1. Fase α -Zr

Para la fase α -Zr los parámetros de red de la celda no estresada, para cada condición de procesamiento, fueron evaluados mediante un ajuste de cuadrados mínimos de todos los posibles valores de espaciados inter-planares d no estresados, experimentalmente accesibles. Con este fin, el espaciado d no estresado de la familia (hkl), fue primeramente aproximado por el promedio ponderado de todos los d_{hkl} 's medidos en todas las orientaciones exploradas en la correspondiente figura de polos. La ponderación se basó en multiplicar los valores d por el área de los picos en cada punto de la figura, lo que da lugar a priorizar las orientaciones de los granos que presentan una mayor influencia en la función distribución de orientaciones (ODF). El promedio ponderado de las distancias inter-planares y los valores de los parámetros a y c de la celda unitaria no estresada se presentan en la Tabla IV.7.

Tabla IV.7. Espaciados inter-planares en condición libre de tensión, estimados para los diferentes picos de difracción de la fase α -Zr, y parámetros de red de celda unitaria no estresada.

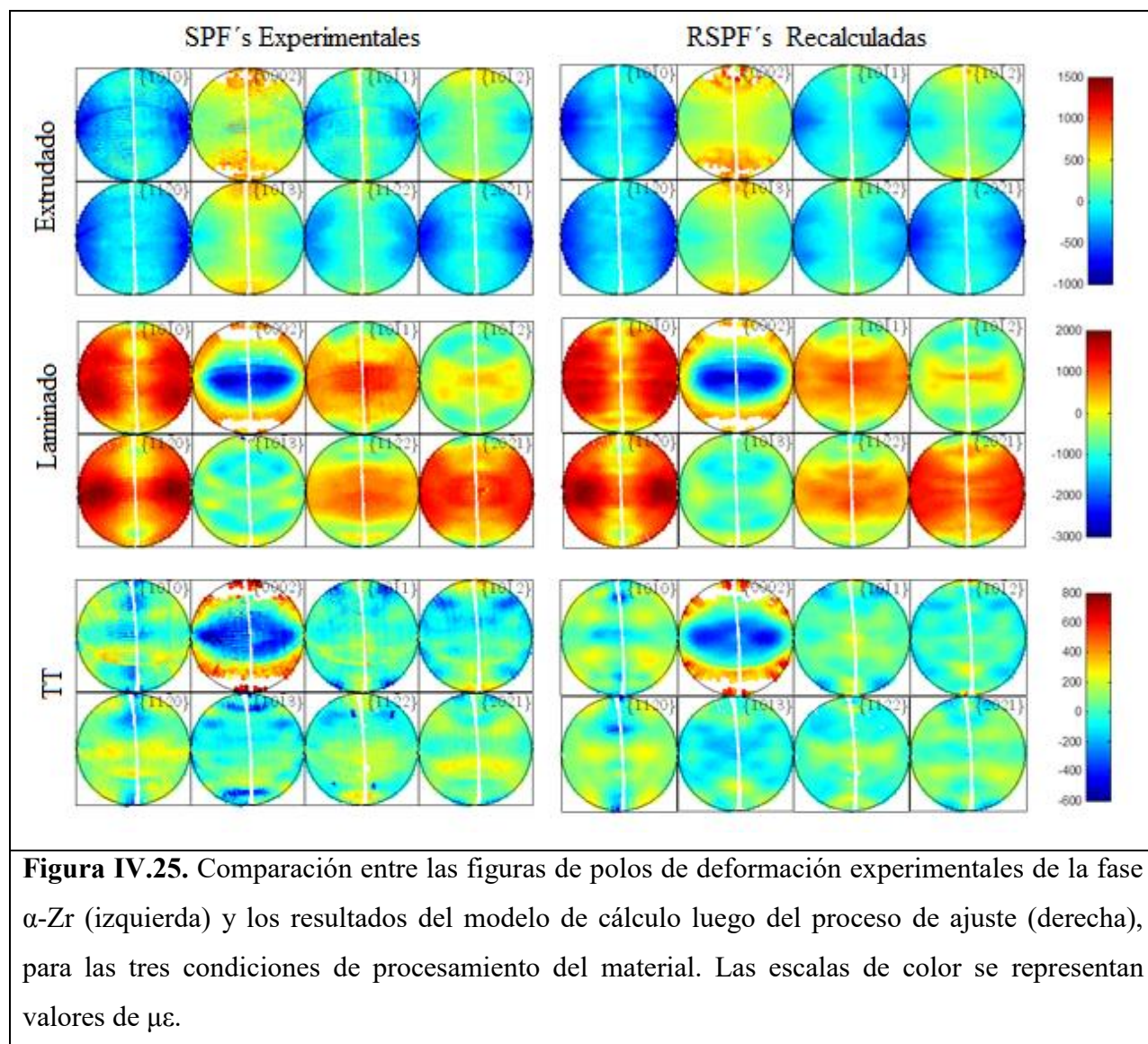
Condición de procesamiento	(10-10)	(0002)	(10-11)	(10-12)	(11-20)	(10-13)	(11-22)	(20-20)	(20-21)	(0004)	a	c
Extrudado (EXT)	2.7984	2.5737	2.4589	1.8949	1.6163	1.4630	1.3686	1.3996	1.3505	1.2869	3.2319	5.1477
Laminado (L)	2.7982	2.5744	2.4588	1.8949	1.6162	1.4631	1.3686	1.3991	1.3504	1.2872	3.2315	5.1489
Posterior Autoclave (TT)	2.7983	2.5739	2.4590	1.8950	1.6162	1.4630	1.3687	1.3991	1.3504	1.2871	3.2317	5.1482

Comparando estos valores de parámetros de red con los valores reportados para el Zr puro, $a=3.2321$ Å and $c=5.1477$ Å [54], se observó que para el material extrudado y posterior al proceso de autoclave, los cálculos de micro-deformación (ϵ), llevan a diferencias menores a 100 $\mu\epsilon$, encontrándose este valor en el rango de incerteza experimental. El material laminado exhibe

una pequeña extensión del eje c de alrededor de 200 $\mu\epsilon$ y una contracción en el largo del parámetro a en -200 $\mu\epsilon$, ambos valores levemente por encima de la incerteza experimental. No obstante, en todos los casos, se encuentra un cambio neto negativo de volumen, respecto del Zr puro, lo que sugiere la presencia de cambios de pequeño orden de magnitud en los parámetros de red, que pueden ser atribuidos a la influencia de la pequeña proporción de Nb en la solución sólida, el cual presenta un radio atómico levemente menor que el Zr.

Se presentan a continuación, en la columna izquierda de la Figura IV.25, las figuras de polos de micro-deformación, de ocho picos principales de difracción, para las tres condiciones de procesamiento del material. Los polos estudiados corresponden a las familias de planos prismáticos, basales y piramidales; (10-10), (0002), (10-11), (10-12), (11-20), (10-13), (11-22) y (20-21), presentados en ese orden. Algunos de los puntos experimentales fueron filtrados debido a que presentaron errores en el cálculo de deformación por encima de una cota de aceptación, correspondientes a los puntos que aparecen como líneas verticales en blanco en todas las figuras de polos o como regiones en blanco en las figuras (0002) cercanas a la dirección DA. Los valores que fueron considerados presentan un error que no supera los 300 $\mu\epsilon$, lo que fue la cota de aceptación establecida. Cabe notar que la escala de colores es particular para las figuras de cada muestra, siendo común a todos los polos estudiados (por muestra).

Los valores de micro-deformación para el material extrudado se encuentran en el rango de -1500 $\mu\epsilon$ a 500 $\mu\epsilon$, mientras que para la muestra laminada este rango se incrementa con valores desde -4500 $\mu\epsilon$ hasta 1500 $\mu\epsilon$. Finalmente, el material sometido al tratamiento térmico exhibe una significativa relajación de tensiones, donde los valores de deformación caen nuevamente a un rango más pequeño de entre -1200 $\mu\epsilon$ a 600 $\mu\epsilon$. Las figuras de polos muestran estructuras de polos complejas que varían de plano en plano, remarcando la importancia de las tensiones intergranulares y su dependencia con la orientación de los granos en el material.



IV.3.4.2.2. Fases minoritarias: β -Zr y ω -Zr

En el caso de la fase β -Zr, se espera un cambio en el espaciado de la red, debido a las variaciones en la cantidad de Nb presente en solución sólida, dentro de la red cubica. Existe una relación lineal entre el parámetro de red de la fase $\beta_{\text{enriquecida}}$ y el contenido de Nb [55], y por lo tanto esto permite la medición indirecta del contenido de Nb a partir del espaciado de la red. Tal como fue realizado para la fase α -Zr, la Tabla IV.8 presenta los valores de espaciado inter-planar d respectivos a los cuatro picos de difracción, en conjunto con el parámetro de red refinado a , y el contenido estimado de Nb en porcentaje atómico. Tal como se esperaba, el parámetro de red promedio, para las tres condiciones del material, resulta entre los valores del parámetro de red

para la fase β -Zr pura de 3.5882 Å [56] y el parámetro de red de la fase β -Nb pura igual a 3.30 Å [54]. Los valores del porcentaje de Nb en % at. de 20%, 23% y 50%, fueron obtenidos de los parámetros de las muestras extrudada, laminada y tratada, respectivamente. La diferencia de 3% entre el % at. entre la muestra extrudada y laminada puede deberse a alguna diferencia en las temperaturas de extrusión y las condiciones de enfriamiento de las regiones del material de donde las muestras fueron extraídas.

En la muestra tratada térmicamente, la descomposición de la fase β -Zr original da lugar a la formación de la fase ω -Zr y una nueva fase β -Zr enriquecida en contenido de Nb ($\beta_{\text{enriquecida}}$). Para esta muestra solo fue posible resolver el pico (200), y el resultado del espaciado inter-planar promedio, con un valor de 1.725 Å, revela que la fase $\beta_{\text{enriquecida}}$ presenta un contenido de ~50% Nb, consistente con hallazgos reportados en la literatura [55].

Con el fin de simplificar, las figuras de polos de deformación experimentales fueron construidas considerando el parámetro de red en condición libre de tensión de la fase β -Zr pura (3.5882 Å). Esto introduce un corrimiento global para todos los granos con todas las orientaciones, asociado al contenido de Nb promedio de la muestra. La Figura IV.26 muestra las figuras de polos de deformación para las muestras extrudada y laminada (primeras cuatro columnas a la izquierda). Será abordado en la Sección V.2.2 que el método de inversión LSDF aplicado permitirá el poder inferir como el Nb se distribuye entre los granos de β -Zr de diferentes orientaciones.

Tal como fue realizado para la fase α -Zr, en el caso de la fase ω -Zr, las figuras de polos de deformación fueron construidas a partir de los parámetros de red de la celda unitaria no estresada. La Tabla IV.9 presenta los espaciados inter-planares d promedio para los distintos picos de difracción. Comparados con los valores reportados por otros autores [56] ($a=5.040$ Å, $c=3.125$ Å), existe una pequeña contracción de la red sobre el plano basal. Las figuras de polos de deformación resultantes también se muestran en la Figura IV.26. En contraste con los resultados obtenidos para la fase β -Zr, la variación de la micro-deformación con la orientación para la fase ω -Zr es relativamente pequeña en la muestra relevada de tensiones, y presenta el mismo orden de magnitud de las deformaciones medidas para la fase α -Zr.

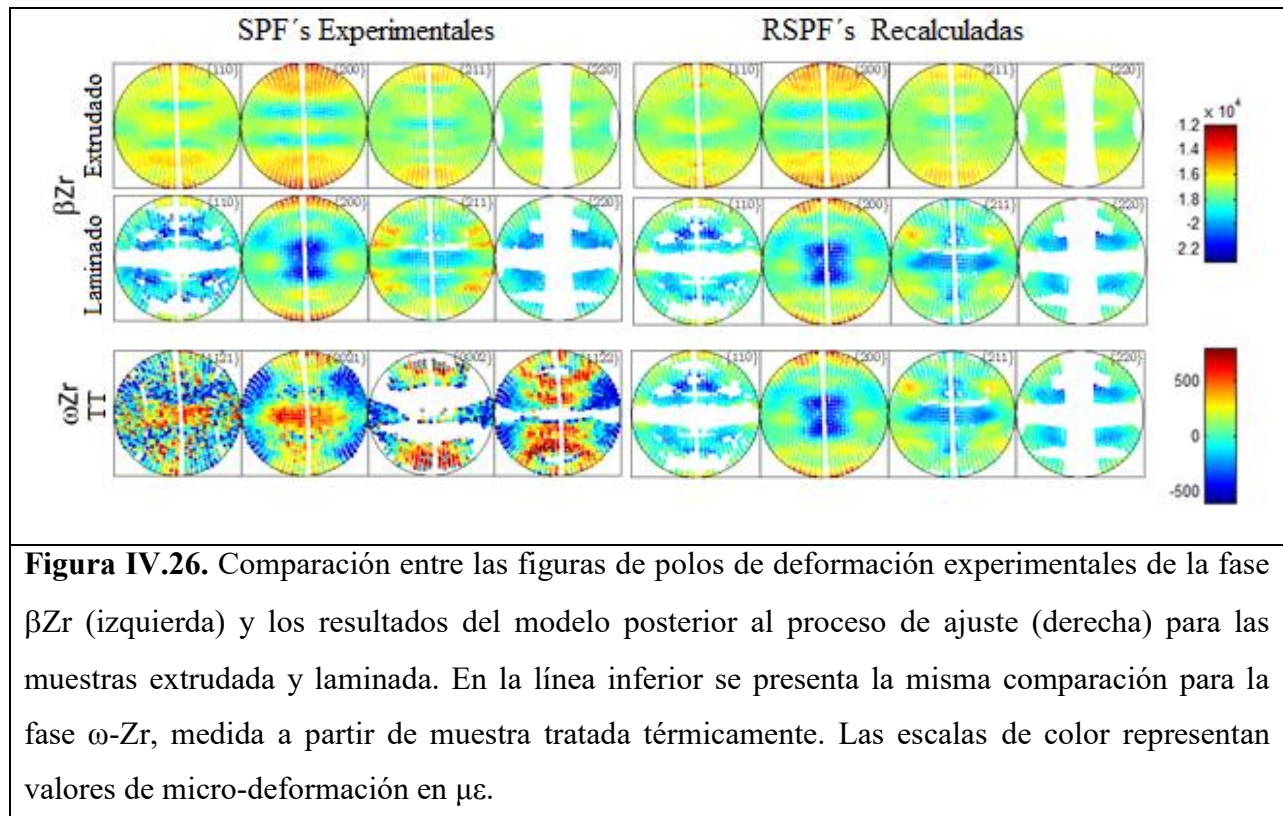
Tabla IV.8. Espaciados inter-planares en condición libre de tensión (Å), estimados para los diferentes picos de difracción de la fase β -Zr, y parámetro de red de celda unitaria no estresada.

Se presenta el contenido de Nb en % at. obtenido en cada condición de procesamiento.

Condición de procesamiento	(110)	(200)	(211)	(220)	a	Nb at. %
Extrudado (EXT)	2.4943	1.7637	1.4397	1.2466	3.5268	20
Laminado (L)	2.4889	1.7618	1.4394	1.2447	3.5224	23
Posterior autoclave (TT)	-	1.725	-	-	3.45	50

Tabla IV.9. Espaciados inter-planares d (Å) para los diferentes picos de la fase ω -Zr y parámetros de red estimados.

Condición de procesamiento	(11-21)	(20-21)	(0002)	(11-22)	a	c
Posterior autoclave (TT)	1.96	1.787	1.5625	1.327	5.033	3.125



IV.4. Comparación entre métodos

En términos del haz de radiación utilizado como fuente, en el experimento realizado en APS se utiliza un haz de rayos X de alta energía (80KeV), lo que permitió obtener difractogramas de gran intensidad. La longitud de onda de dicho haz puede ser seleccionada y presenta gran coherencia, siendo $\lambda=0.15 \text{ \AA}$ en el caso de nuestro experimento. Por otro lado, en el experimento realizado en VULCAN, se utiliza una fuente pulsada de neutrones, donde las longitudes de onda y energías de los mismos están asociadas a los tiempos de vuelo de los neutrones.

En ambos casos, los experimentos se llevaron a cabo utilizando la geometría de transmisión. En el caso de APS, las muestras cilíndricas analizadas presentan un diámetro de 3 mm, y el haz fue colimado para iluminar una sección lateral de $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ en el centro del cilindro. Esto permitió que una gran cantidad de granos contribuyeran a la estadística de medición. Dado que el ancho promedio de las bandas de la fase $\alpha\text{-Zr}$ en la microestructura estudiada, se encuentra entre los valores de $0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ para la muestra extrudada y $0.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ para la muestra deformada 30%, la cantidad de granos escaneados en cada medición corresponden a un valor de entre 400 y 700 aproximadamente en una de las dimensiones lineales. Tomando el valor promedio en una dimensión, resulta un total de ~ 300.000 granos escaneados por sección transversal.

En el caso del experimento de VULCAN, la sección transversal del haz tuvo dimensiones de $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, equivalente a $5000 \mu\text{m} \times 5000 \mu\text{m}$. Esto permitió escanear entre 10.000 y 20.000 granos en una dimensión, lo que resulta en un total promedio de $\sim 200.000.000$ granos escaneados por sección transversal. Aunque la contribución a la estadística de los granos fue significativamente mayor en los experimentos de neutrones, ambas técnicas proporcionaron resultados ampliamente representativos del material.

Más aun, la alta intensidad y resolución obtenidas en APS fueron particularmente notables, incluso con una menor estadística de granos. Esto permitió resolver con gran precisión los picos correspondientes a las fases minoritarias ($\beta\text{-Zr}$ y $\omega\text{-Zr}$), que no pudieron detectarse en los difractogramas obtenidos mediante neutrones debido a sus menores intensidades relativas.

Por otro lado, aunque la resolución en el experimento de neutrones fue menor, la determinación de las variables de difracción (tal como los espaciados inter-planares “ d ”) se logró con una precisión suficiente para obtener resultados comparables en términos de textura y tensiones intergranulares (ver Sección V.3). Por ejemplo, a partir de los difractogramas de VULCAN los valores ajustados de d presentaron un error menor o igual a $\sim 10^{-4}$.

En general, los experimentos de neutrones son utilizados para la caracterización de piezas de gran tamaño ($\sim$ cm), aprovechando la gran penetración del haz. Sin embargo, en estos experimentos específicamente de caracterización de tensiones inter-granulares tanto en APS como en VULCAN se utilizaron muestras pequeñas ($\sim$ mm). De todas maneras, es importante considerar esa ventaja de las técnicas neutrónicas para futuros estudios.

En cuanto a los patrones de anillos de Debye obtenidos en APS, los tiempos de medición fueron determinados en 0.1s, suficientes para generar los patrones y evitar la saturación del detector. Por otro lado, en los experimentos de difracción de neutrones, cada medición tomó entre 3 y 5 minutos.

Finalmente, en los experimentos realizados con un difractómetro convencional de laboratorio, se presentan limitaciones significativas en términos de intensidades alcanzables y capacidad de resolución. La geometría utilizada en estos experimentos es de reflexión, dando lugar solo a la penetración de unos micrómetros en el material. Además, los tiempos de medición para caracterizar una figura de polos de deformación fueron considerablemente más largos, alcanzando aproximadamente 10hs solo para un escaneo de 10 puntos a lo largo de la línea principal de la textura (ver Sección IV.1.5). Sin embargo, empleando las técnicas descritas en la Sección IV.1 se pudo realizar una caracterización básica que puede anteceder a la realización de grandes experimentos como el de APS y VULCAN.

Cabe destacar que los experimentos de APS y de neutrones permitieron realizar una cobertura completa de las figuras de polos de deformación (ver Figura IV.16 construida a partir de los datos de VULCAN y Figuras IV.25 y IV.26 a partir de los datos de APS), dando así lugar a la determinación de las tensiones inter-granulares de forma exitosa en ambos casos.

V. SODF CALCULADA A PARTIR DE LAS STRAIN POLE FIGURES (SPF'S)

V.1. Aplicación del modelo de inversión a los datos de VULCAN

V.1.1. Fase α -Zr

En esta sección, se presentan los resultados de la aplicación del modelo SODF a la fase α -Zr del tubo de presión extrudado (as_rec) y deformado (def5, def10, def15, def20 y def30), a partir de los datos obtenidos en el experimento DN. En el Capítulo III se abordó la descripción general del método y se resaltaron los pasos principales de su aplicación.

En la Figura V.1, se muestran las figuras de polos de micro-deformación re-calculadas (en inglés, Recalculated Strain Pole Figures, RSPF's) obtenidas posteriormente al proceso de ajuste. Se encontró una remarcable coincidencia con los datos experimentales obtenidos de todos los polos estudiados y para todas las muestras medidas (comparar con Figura IV.16). Las subestructuras en las figuras son coincidentes, respetando el comportamiento de zonas homogéneas en distintos estados; relajado, de compresión y de tracción. La similitud entre las figuras SPF's y RSPF's representa una importante validación del modelo de cálculo.

En la Figura V.2, se presenta la sección $\Phi=0^\circ$ de la SODF, calculada para las seis componentes del tensor de tensiones. Dichas componentes se definen en el sistema de coordenadas de la muestra, relativo a las direcciones principales del tubo. En particular las componentes AA, HH, RR representan a los términos diagonales, mientras que las componentes HR, AR y AH corresponden a las contribuciones de corte. Cabe notar que las letras A=AXIAL, H=HOOP y R=RADIAL, se refieren a las direcciones principales del tubo y del espécimen.

A partir de los resultados del modelo SODF, se obtuvieron los valores de las tensiones intergranulares, en términos de las componentes del tensor como función de orientación de los cristales, para todas las muestras medidas en el experimento DN. El comportamiento general de las componentes de tensión muestra que el **material extrudado** presenta **valores de tensión de bajo orden de magnitud**, en el rango **[-100,60] MPa**. Mientras que en el caso del **material deformado en el primer paso de laminación (def5)**, se presenta un incremento abrupto de los valores, en el rango de **[-550, 400] MPa** para todas las componentes. Con respecto a los pasos subsiguientes de deformación, las componentes varían suavemente de una forma monótona, alcanzando valores en el rango de **[-700, 400] MPa (def30)**. En particular, existe una distribución de valores de tensión que muestra cambios a lo largo de la línea que corresponde a la dirección

<11-20> //AD de la textura de fibra, pero también se observan variaciones fuera de esta línea principal. Es importante remarcar que los valores medios de tensión, pesados por la contribución de la textura, tienen contribución total nula (dichos valores correspondientes a las macro-tensiones).

Respecto de los valores de las componentes del tensor, los términos diagonales más la contribución HR, donde la textura se concentra, presentan los mayores valores de tensión, en el rango [-700, 400] MPa, mientras que los aportes de las componentes AR y AH permanecen en el intervalo [-100, 300] MPa, en todos los casos. Por lo tanto, nuestro foco de atención se centrará en estas cuatro *contribuciones de tensión con valores más significativos; AA, HH, RR y HR, teniendo en cuenta que los principales estados de tensión no se encuentran presentes únicamente en las direcciones principales del tubo.*

Debido a que la textura del material se encuentra concentrada en la línea $\Phi_1=0^\circ$, $\Phi_2=0^\circ$, la Figura V.3 muestra los valores estimados de tensión a lo largo de esta línea. Esto se presenta para las seis componentes del tensor y para las seis muestras medidas en el experimento DN. En primer lugar (Figura V.3.a), se presentan las curvas referidas al sistema de referencia de la muestra (direcciones A=AXIAL, H=HOOP y R=RADIAL). Luego, las curvas exhibidas fueron calculadas en el sistema de referencia del cristal, con direcciones principales $x_1=[10-10]$ (//DR), $x_2=[11-20]$ (//DA) y $x_3=\text{eje-c}$ del cristal hexagonal, donde el tensor de tensiones se encuentra simetrizado (Figura V.3.b).

Con respecto a las curvas en sistema de referencia de la muestra (Figura V.3.a), el material extrudado exhibe un rango de valores de [-50, 60] MPa para todas las componentes del tensor, mientras que el material 5% deformado presenta un rango más amplio de valores, correspondientes al intervalo [-500,150] MPa, incrementándose en los pasos subsiguientes de deformación a valores entre [-700, 300] MPa. Evidentemente, el primer paso de laminación es muy relevante, siendo responsable de imprimir los estados de tensión en los granos y representando la tasa de mayor incremento de valores de tensión en términos de la deformación plástica acumulada en el proceso de laminado. Respecto de los resultados por componente, todas las curvas que representan estados de tensión del material deformado muestran dependencias funcionales similares, presentando estados de tracción, estados relajados y estados de compresión, en términos de la dependencia con el ángulo Φ (ver Figura V.3).

En particular, se estudiaron las tensiones inter-granulares presentes en las familias de orientación con mayor contribución a la textura, en términos de su probabilidad de ocurrencia en la microestructura (denominadas familias principales de orientación). Para lograrlo, los valores del tensor de tensiones correspondientes al ángulo $\Phi=0^\circ$, se correlacionaron con la orientación g_{radial} , la orientación intermedia $\Phi=45^\circ$, donde ocurren importantes cambios en términos de la tensión, será tomada en cuenta y finalmente los valores de tensión para $\Phi=90^\circ$, se correlacionan con la orientación g_{hoop} . En este sentido, los resultados de tensiones inter-granulares, considerando las direcciones del sistema de referencia de la muestra, y el ángulo particular Φ , nos habilitan a describir las tensiones en términos de los estados de tensión del cristal hexagonal, en particular para las familias de orientación preponderantes en la microestructura. Siguiendo este razonamiento, se puede deducir que los cristales con orientación g_{radial} **presentan los planos basales en estado de compresión en la dirección radial del tubo**, con valores en el rango de $[-400, -250]$ MPa, mientras que los **planos prismáticos se encuentran en estado de tracción a lo largo de las direcciones tangencial y axial**, presentando valores entre $[100, 270]$ MPa en la **dirección tangencial** y $[100, 150]$ MPa en la **dirección axial** del tubo. La orientación preponderante en la microestructura, g_{hoop} , presenta sus planos basales en leve tracción a lo largo de la dirección tangencial del tubo, con valores por debajo de 100Mpa, mientras que los **planos prismáticos con normal paralela a la dirección axial del tubo se encuentran fuertemente comprimidos en el rango de valores $[-350, -250]$ MPa**, y los planos prismáticos de segundo orden con normal paralela a la dirección radial se encuentran casi relajados, con resultados en el rango $[-50, 50]$ MPa.

Analizando la orientación intermedia $\Phi=45^\circ$ a partir de los resultados obtenidos en el sistema de referencia del cristal, se puede deducir que **en la dirección del eje $[11-20]$ ($// DA$), los hexágonos se encuentran traccionados con valores de $[300, 400]$ MPa**, mientras que a lo largo de la **dirección $[0002]$ presentan un estado de compresión en el rango de valores de $[-700, -450]$ MPa**. En la **dirección $[10-10]$ (45° rotada a partir de la DR en el plano RD-HD) presentan un estado de compresión leve con valores entre $[-100, 0]$ MPa**. Para clarificar la descripción de las tensiones inter-granulares, se muestra una representación gráfica de los estados de tensión del cristal hexagonal dependiendo de la orientación de los granos, para las principales familias de orientación presentes en la microestructura. Los cristales que se encuentran en condición de tensión están representados en color rojo, mientras que los que se encuentran libres de tensión

fueron graficados en negro. Las flechas indican la dirección y el sentido de la tensión a lo largo de las direcciones principales del tubo. El tamaño de las flechas puede considerarse como una escala gráfica del orden de magnitud de las tensiones inter-granulares presentes en los granos cristalinos (Figura V.4).

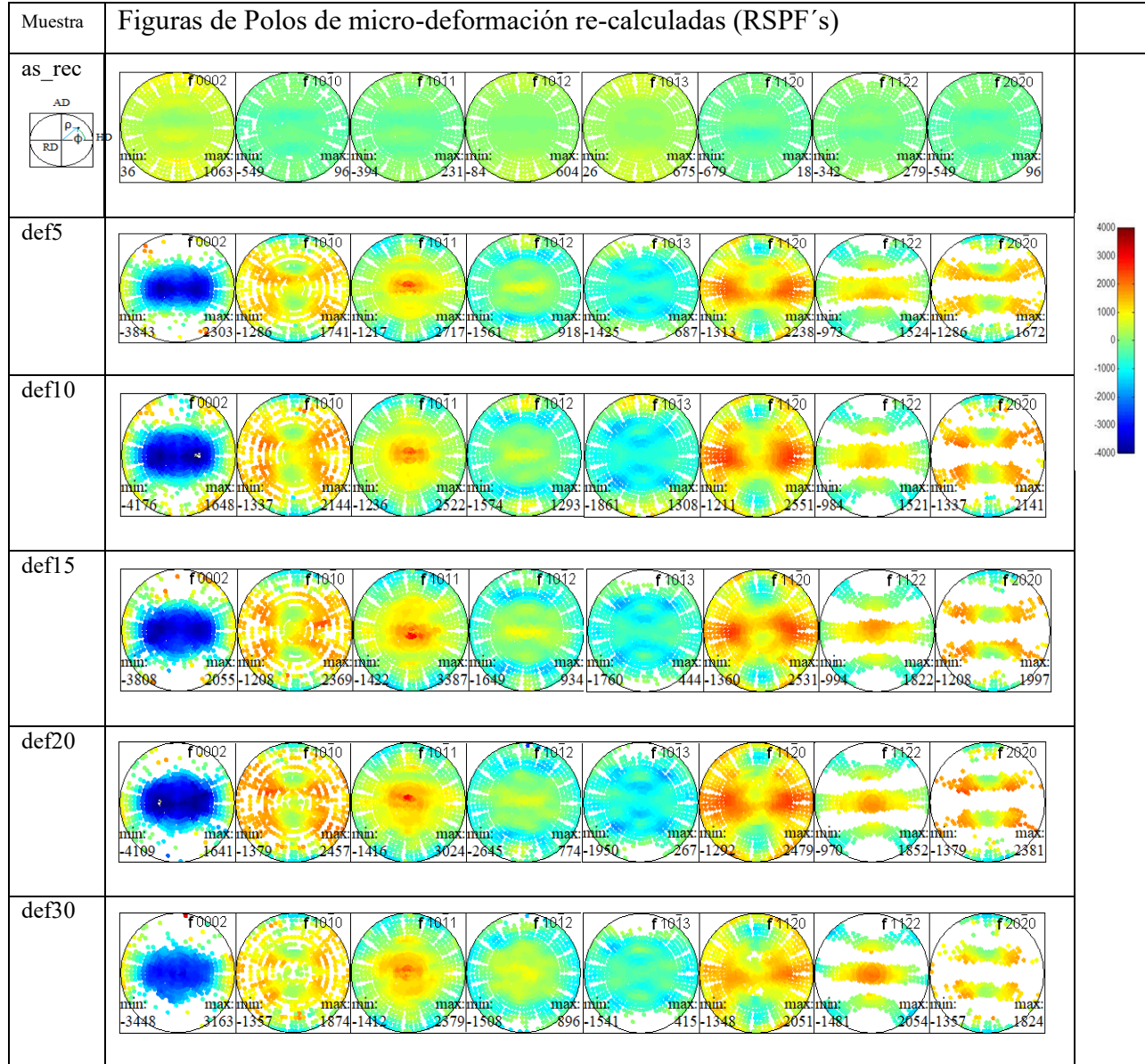


Figura V.1. Figuras de polos de micro-deformación recalculadas (RSPF's) luego del proceso de ajuste, utilizando el Modelo SODF para el material de tubo de presión extrudado (muestra: as_rec) y deformado (muestras; def5, def10, def15, def20 & def30). El grafico RSPF representa la variable recalculada *micro-deformación* $\mu\epsilon = ((d-d_0)/d_0) \times 10^{(-6)}$, graficada en términos de las coordenadas angulares (ρ , ϕ), correspondientes a los ángulos polar y azimutal respectivamente. Sistema de referencia: DR en el centro de la figura, (ρ , ϕ) = (0°, 0°), DH hacia

la derecha, $(\rho, \phi) = (90^\circ, 0^\circ)$, y DA hacia arriba, $(\rho, \phi) = (90^\circ, 90^\circ)$, ver esquema de la fila 1.

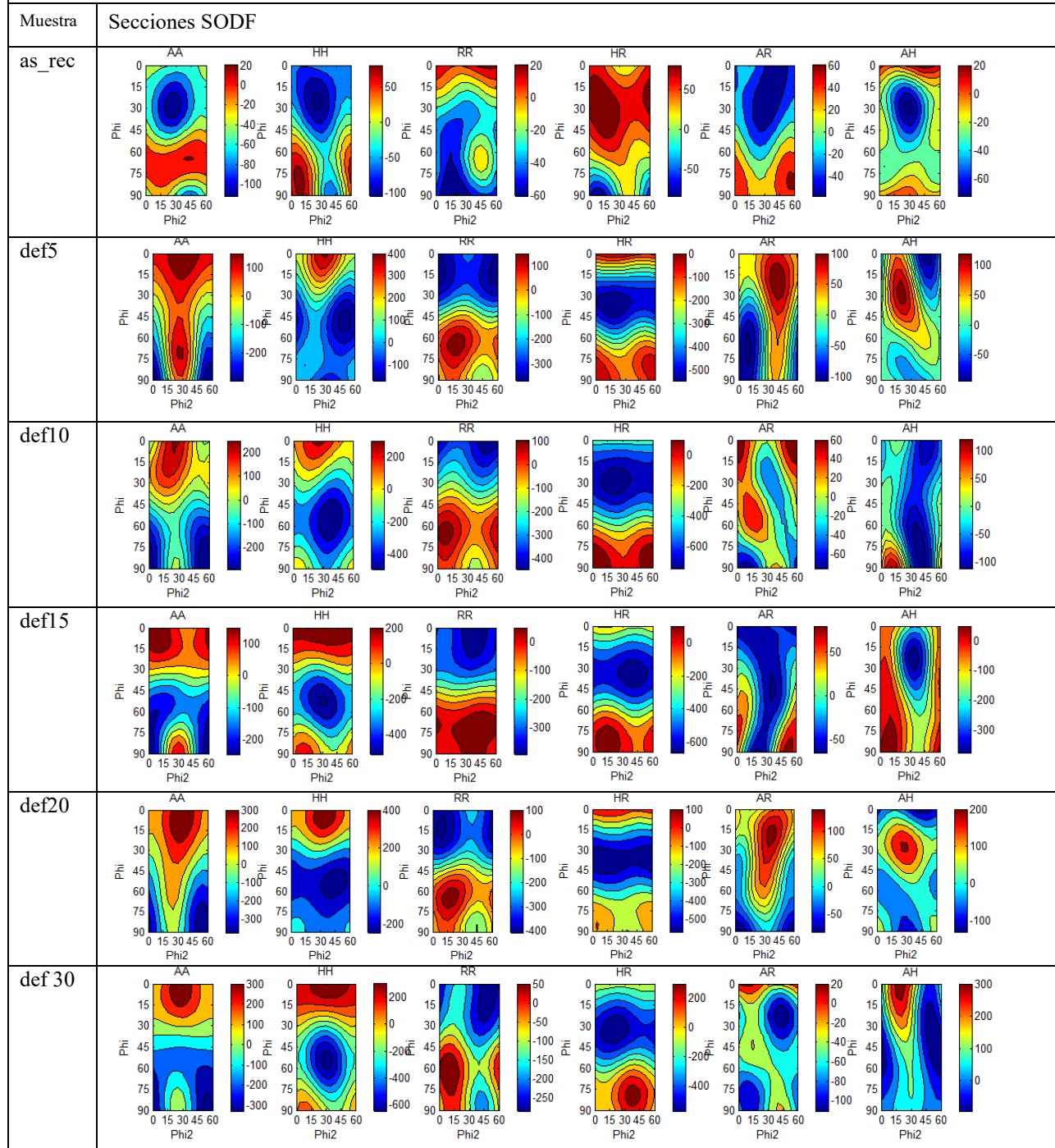
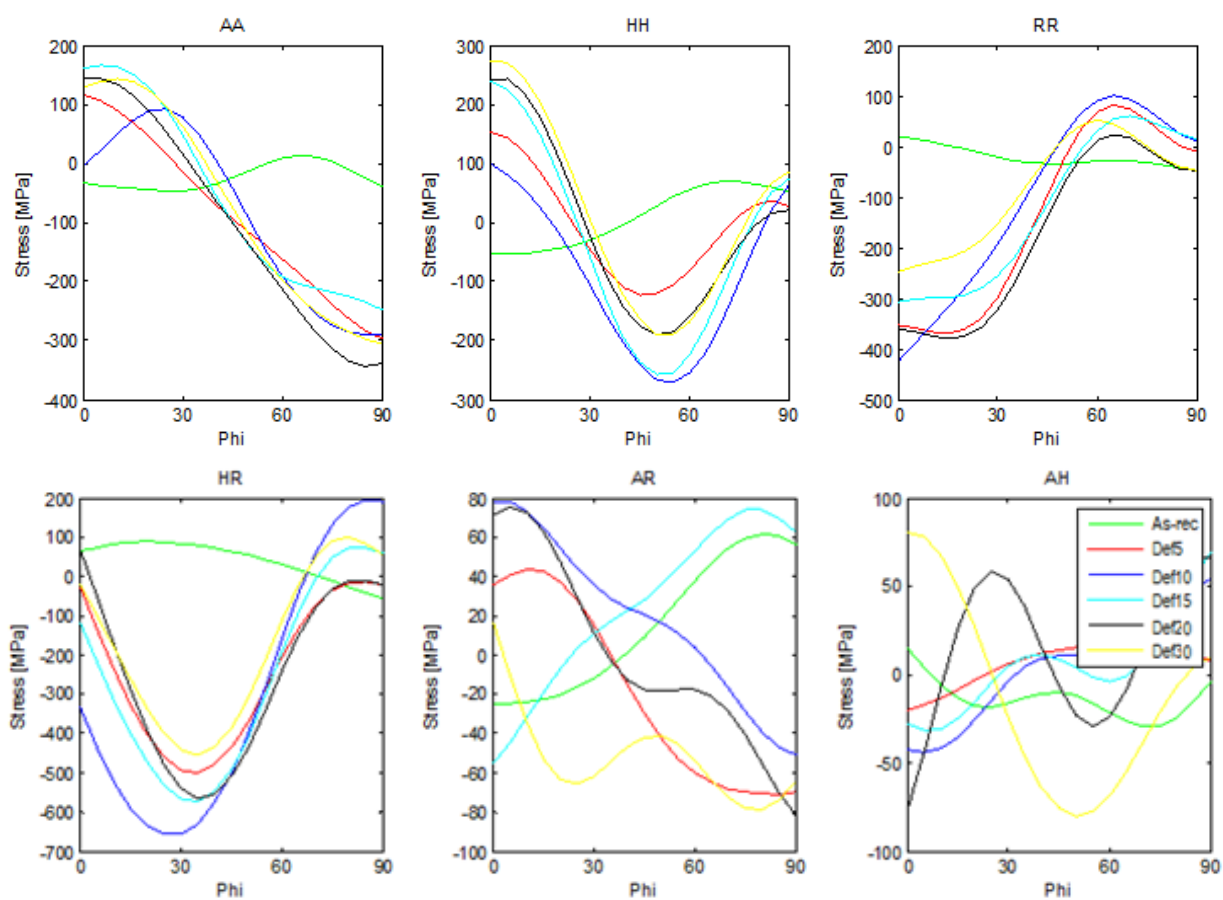


Figura V.2. Sección $\Phi_1=0^\circ$ de la SODF presentada para las seis componentes del tensor de tensiones, relativo a las direcciones principales del tubo, para el material de tubo de presión extrudado (muestra: as_rec) y deformado (muestras; def5, def10, def15, def20 & def30). Referencia: AA=AXIAL-AXIAL, HH=HOOP-HOOP, RR=RADIAL-RADIAL, HR=HOOP-RADIAL, AR=AXIAL-RADIAL, AH=AXIAL-HOOP.

a)



b)

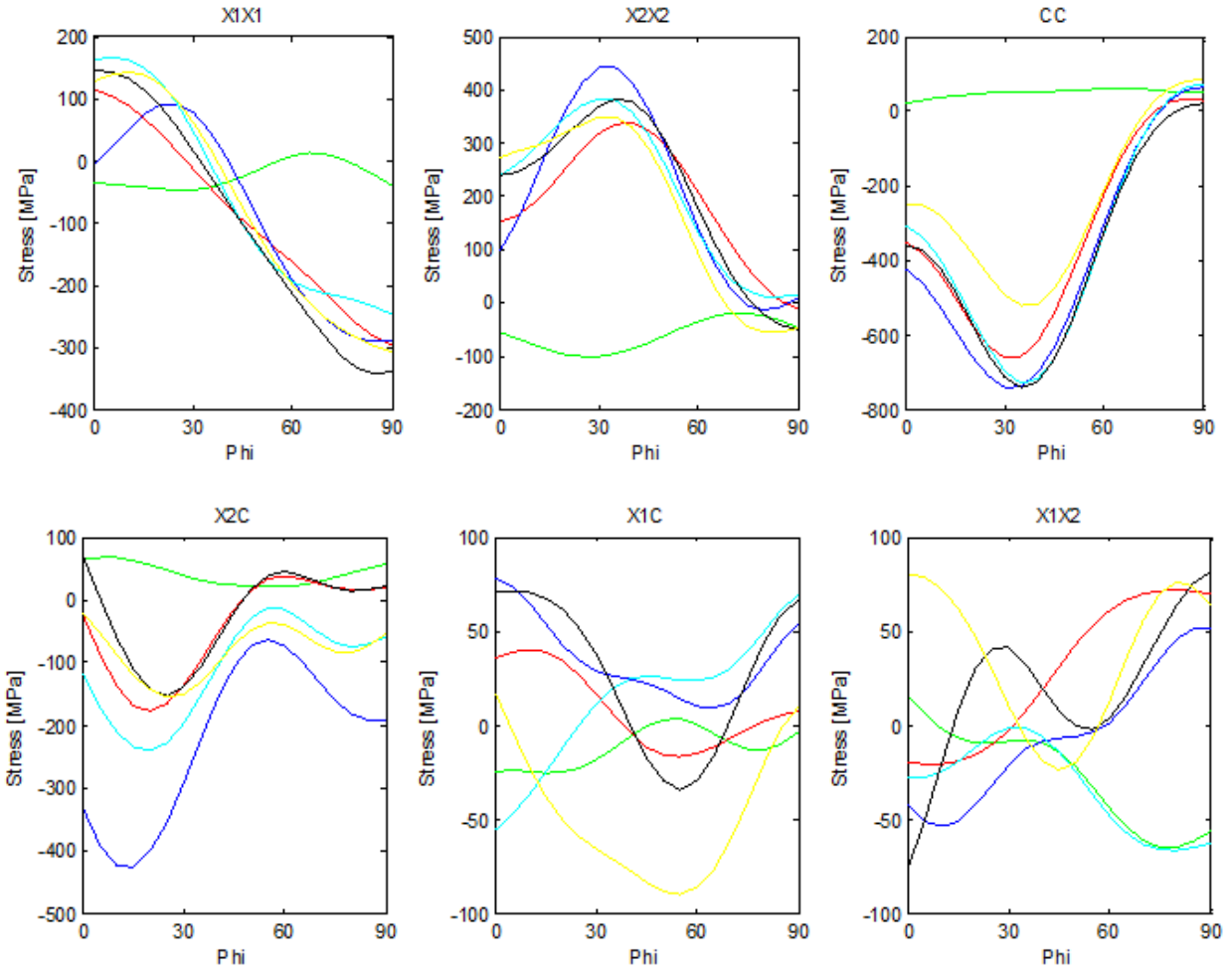
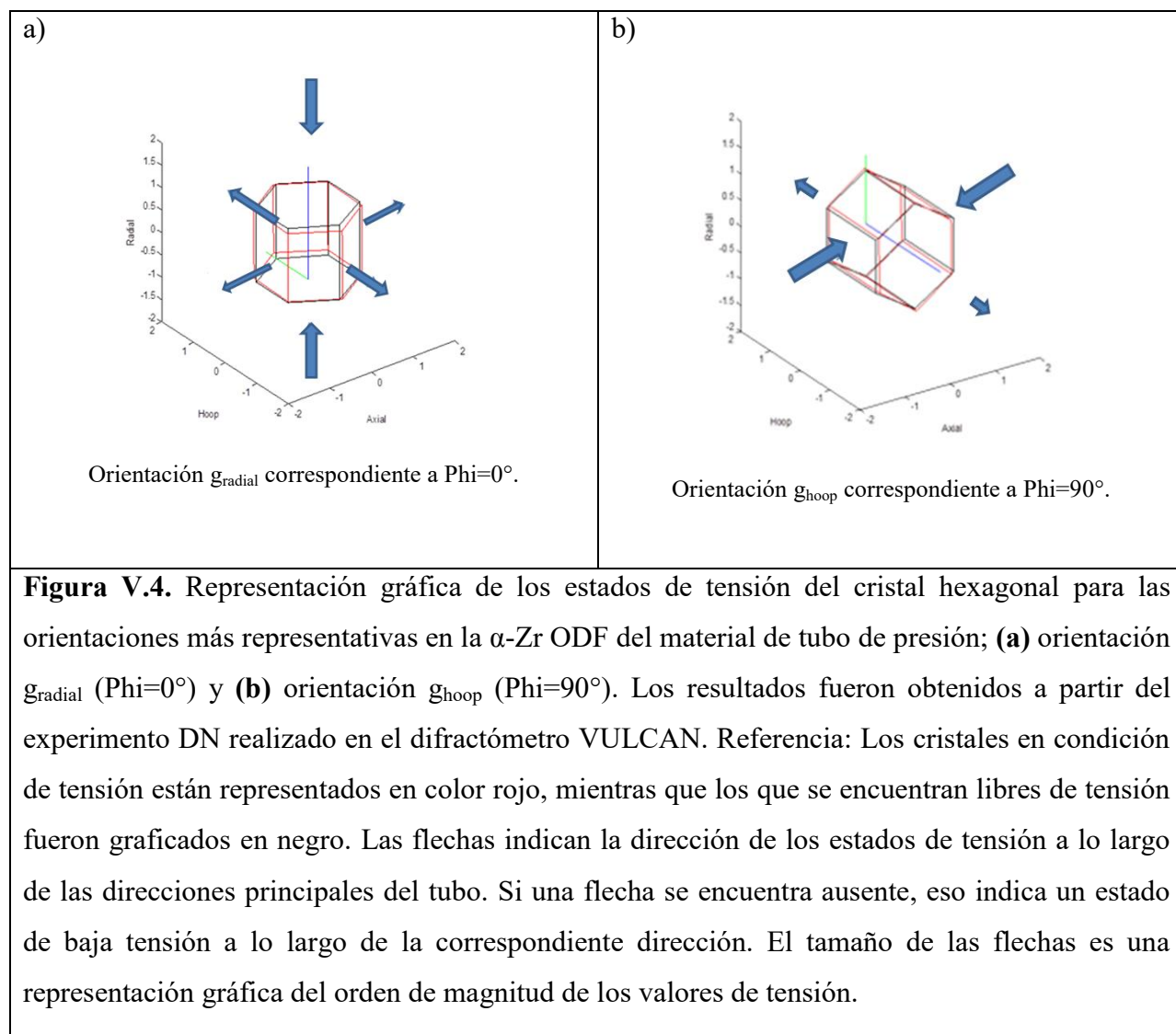


Figura V.3. Perfiles de líneas de tensión $\Phi_1=0^\circ$, $\Phi_2=0^\circ$ de la ODF para las seis componentes del tensor, presentadas para las seis muestras medidas en el experimento de DN, en la línea principal de la textura tangencial-radial; en el caso **a)** calculadas en el sistema de referencia de muestra, y en el caso **b)** obtenidas en el sistema de referencia del cristal. Referencia: $x_1=[10\bar{1}0]$, $x_2=[11\bar{2}0]$, $x_3=\text{eje-c}$.



V.2. Aplicación del modelo de inversión a los datos de APS

Tal como se introdujo en la sección III.4.2, una serie de supuestos son necesarios para mejorar el proceso de ajuste dando lugar a un método de cálculo robusto. Dichos supuestos varían entre las fases del material que fueron evaluadas, y puede permitir corregir algunas de las componentes de los tensores de deformación y tensión macroscópicos calculados para representar los distintos estados de las mismas. En este estudio, se asumió que las muestras no presentan tensiones macroscópicas debido al tamaño pequeño de los especímenes medidos en el experimento, y al proceso cuidadoso que fue utilizado para confeccionarlos. ***Este hecho implica que las macro-tensiones calculadas considerando todas las fases en cuestión, debe ser nulo. Debido al hecho de que la fracción de volumen de la fase α -Zr corresponde a un 95% de la microestructura, es***

una buena aproximación asumir que las macro-tensiones para esta fase son prácticamente despreciables. Este supuesto no es válido para las fases minoritarias, por lo tanto, no fueron impuestas condiciones extras en el procedimiento de minimización.

Los detalles de cálculo en términos de los parámetros asociados a los desarrollos en serie de Fourier de las funciones deformación y tensión, así como la estimación del número de variables ajustadas y puntos experimentales utilizados en cada caso, se presentan en el APENDICE I.

Debe tenerse presente que las funciones LSDF y SODF proveen información de las seis componentes relativas a los tensores de deformación y tensión, para todas las posibles orientaciones de los cristales, independientemente de cual sea su cantidad en la muestra de material estudiado. Debido a esto, aun realizando cortes de estas funciones distribución, de todas maneras presentan una enorme cantidad de información que no es relevante para comprender los estados de deformación o tensión efectivos. Por lo tanto, para una mejor comprensión, los resultados son presentados en términos de las componentes hidrostática y de desvío del tensor de tensiones, especificada por la textura principal de fibra de la fase α -Zr y por las componentes principales de la textura de las fases minoritarias.

La componente hidrostática de la tensión se define como el promedio de las tensiones normales (en las direcciones principales) y se refiere a la contribución del tensor que representa la presión uniforme que actúa dentro de un material. En términos de un sistema de referencia genérico xyz, esta se expresa mediante la Ec (8), donde las tensiones σ_x , σ_y , y σ_z , representan las contribuciones en las direcciones principales. La contribución hidrostática está asociada a las tensiones principales que generan un cambio de volumen. La contribución de desvío al tensor está dado por la Ec.(9) y está asociado a la contribución del tensor que genera un cambio de forma sin cambio de volumen.

$$\sigma_h = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) / 3 \quad (8)$$

$$\sigma_{desv} = \sigma - \sigma_h \quad (9)$$

V.2.1. Fase α -Zr

Los resultados del proceso de ajuste de las SPF experimentales se presentan en la Figura IV.25, para las tres condiciones de procesamiento del material. La escala de color utilizada para cada muestra es la misma tanto para los datos experimentales como los valores calculados, y la calidad resultante del ajuste es excelente. En la Figura V.5 se presenta el corte con $\Phi_1=0^\circ$ de la

SODF para las tres muestras, presentando en cada panel los resultados de las seis componentes del tensor. Cabe remarcar que en esta sección de la función ODF, se encuentran las componentes más intensas de la textura. Para todas las muestras, las componentes de corte AR y AH presentan los valores más bajos, particularmente para las muestras extrudada y posterior al proceso de autoclave, dando estas componentes un aporte prácticamente despreciable. Las componentes diagonales del tensor y la componente de corte HR varían remarcablemente durante el proceso de laminado, y se relajan posteriormente al proceso de autoclave.

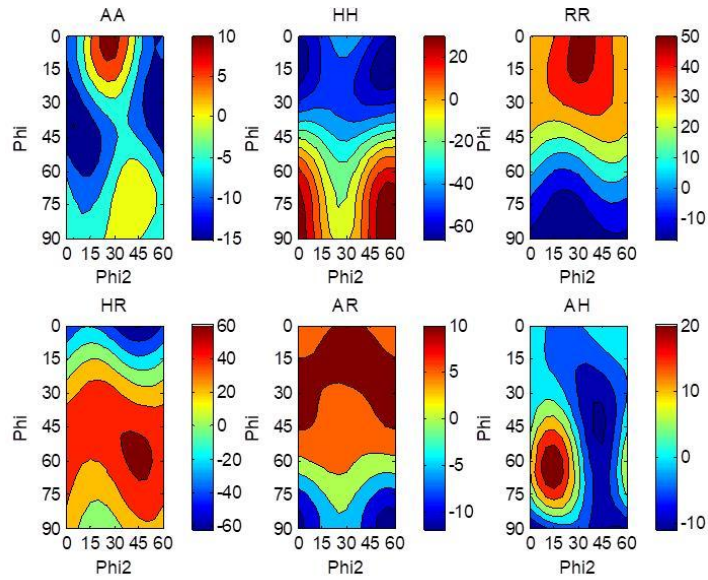
En la Figura V.6 se presenta la comparación los valores de las seis componentes en la línea $\Phi_1=\Phi_2=0^\circ$, correspondiente a la región en el espacio de Euler que representa la línea más importante de la textura de fibra (tal como fue visto en la Figura IV.21). Esta figura muestra claramente el efecto marcado de las tensiones producto de la laminación y la efectividad del proceso de autoclave en relajar las tensiones inter-granulares. La componente de corte HR muestra valores cercanos a cero para $\Phi=0^\circ$ (g_{radial}) y $\Phi=90^\circ$ (g_{hoop}) y presenta sus valores máximos en el entorno de $\Phi=45^\circ$, los cuales son comparables en orden de magnitud con los tres términos diagonales. Esto indica que las componentes principales de tensión no se encuentran únicamente en las direcciones principales del tubo.

Los valores de las componentes AR y AH presentan un orden de magnitud menor, por lo que en términos de las otras cuatro componentes del tensor, presentan un aporte que puede ser despreciado.

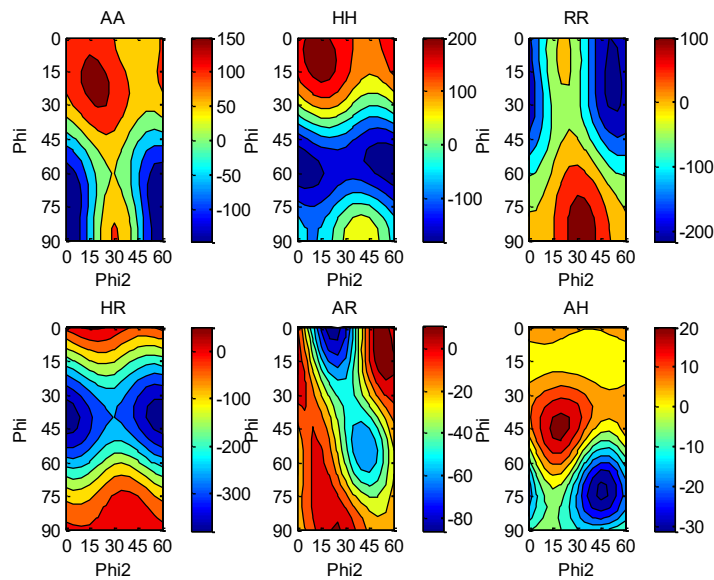
Recapitulando la descripción de los resultados, luego del proceso de laminación, se desarrollan tensiones inter-granulares significativas con valores en el rango de -350Mpa a +200Mpa. Cabe aclarar que la hipótesis de cero macro-tensión total fue impuesta para esta fase, en el proceso de ajuste, por lo tanto si algunos granos se encuentran con una condición de tensión importante, otros granos con orientación diferente, deben compensar dicha tensión. Esta condición se aplica al promedio de todos los valores de tensión en el espacio de Euler, no al conjunto reducido de orientaciones presentado en la Figura V.6.

Un resultado importante es que los valores estimados para las tensiones inter-granulares son comparables con los valores de tensiones residuales esperadas para este tipo de materiales luego del proceso de deformación en frío [33]. En comparación con un valor de tensión de fluencia de ~500Mpa, estos valores indican la importancia de las tensiones inter-granulares al evaluar la respuesta mecánica del material.

a) Extrudado



b) Laminado



c) TT

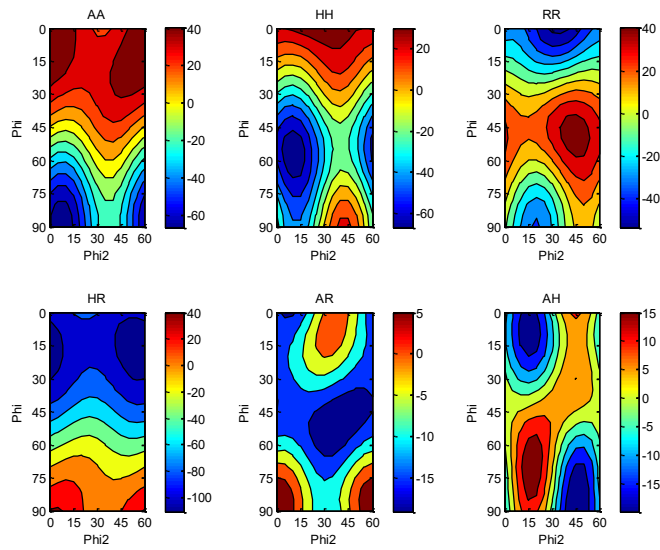


Figura V.5. Sección $\Phi_1=0^\circ$ de la SODF calculada para la fase α -Zr, presentado para tres condiciones de procesamiento del material: **a)** extrudado, **b)** laminado, **c)** tratado térmicamente con el proceso de autoclave. Se muestran las seis componentes del tensor de tensiones, calculadas en el sistema de referencia de la muestra (DA, DH y DR). La escala de color representa los valores de tensión en MPa.

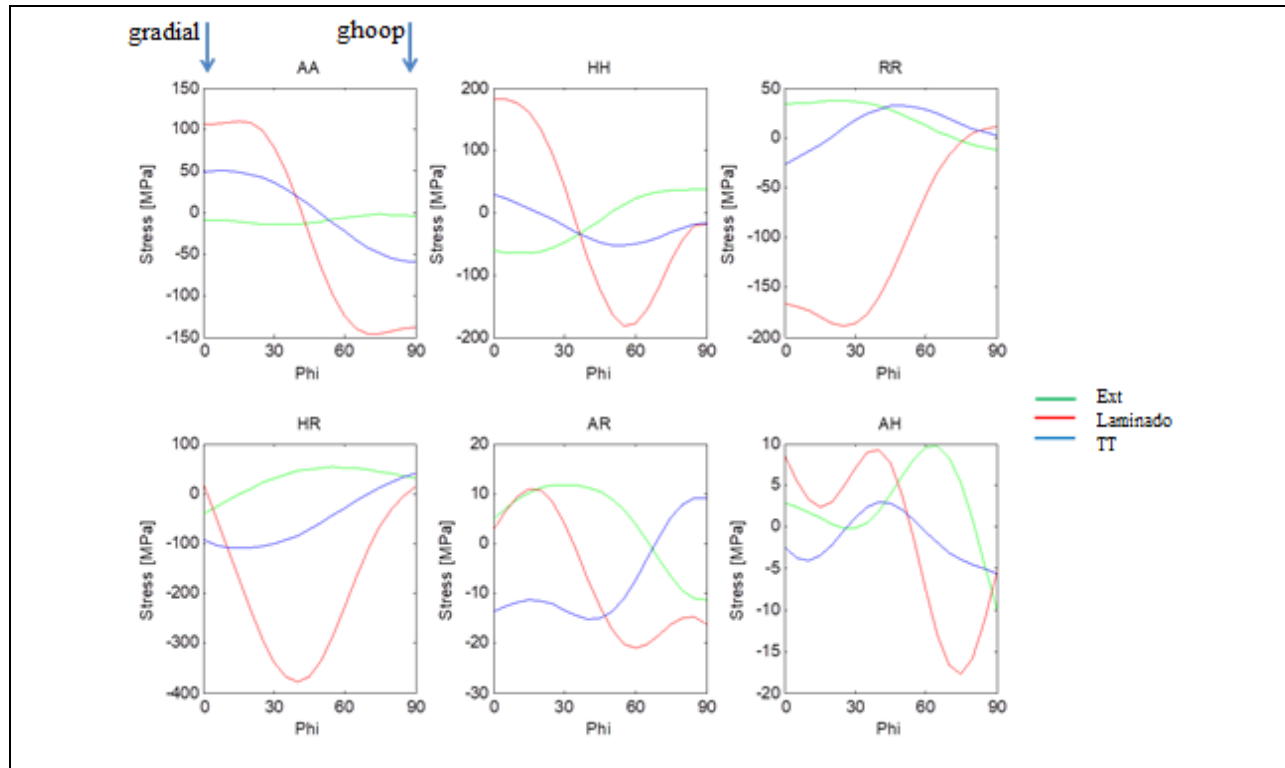


Figura V.6. Perfiles de las componentes del tensor SODF de la fase α -Zr presentados a lo largo de la línea $\Phi_1=\Phi_2=0^\circ$ para el material en las tres condiciones de procesamiento: extrudado (curva verde), laminado (curva roja) y posterior al proceso de autoclave (curva azul).

A continuación se presenta en la Figura V.7, donde se comparan las tensiones hidrostáticas en la línea $\Phi_1=\Phi_2=0^\circ$ de la ODF para las tres condiciones de procesamiento, identificando la posición de las componentes principales de la textura a lo largo de esta línea. En el caso de la fase α -Zr, las deformaciones hidrostáticas reconstruidas pueden ser atribuidas casi unívocamente a las tensiones internas. La Figura V.8 muestra una representación gráfica del estado de deformación de los hexágonos, en el caso de la muestra laminada, para tres orientaciones seleccionadas de los granos; a) g_{radial} , b) $\Phi=45^\circ$ y c) g_{hoop} . Los hexágonos dibujados con línea negra representan el estado sin deformación, mientras que los dibujados en rojo representan el estado deformado. Las flechas en la figura representan la dirección de la deformación o tensión a lo largo de las tres direcciones principales. Si una flecha no se encuentra presente, eso indica un valor bajo de deformación o tensión. Los granos orientados según g_{radial} resultan comprimidos a lo largo de la dirección radial y traccionados a lo largo de las direcciones axial y tangencial. Los granos orientados según $\Phi=45^\circ$, se encuentran comprimidos a lo largo del eje c y comprimidos

a lo largo del eje [10-10], y prácticamente resultan relajados a lo largo del eje [11-20]. Finalmente, los granos orientados según g_{hoop} (la componente mayoritaria de la textura) se encuentran comprimidos a lo largo de la dirección axial y traccionados en la dirección radial, mientras que se encuentran casi relajados a lo largo de la dirección tangencial (paralela al eje c de los hexágonos).

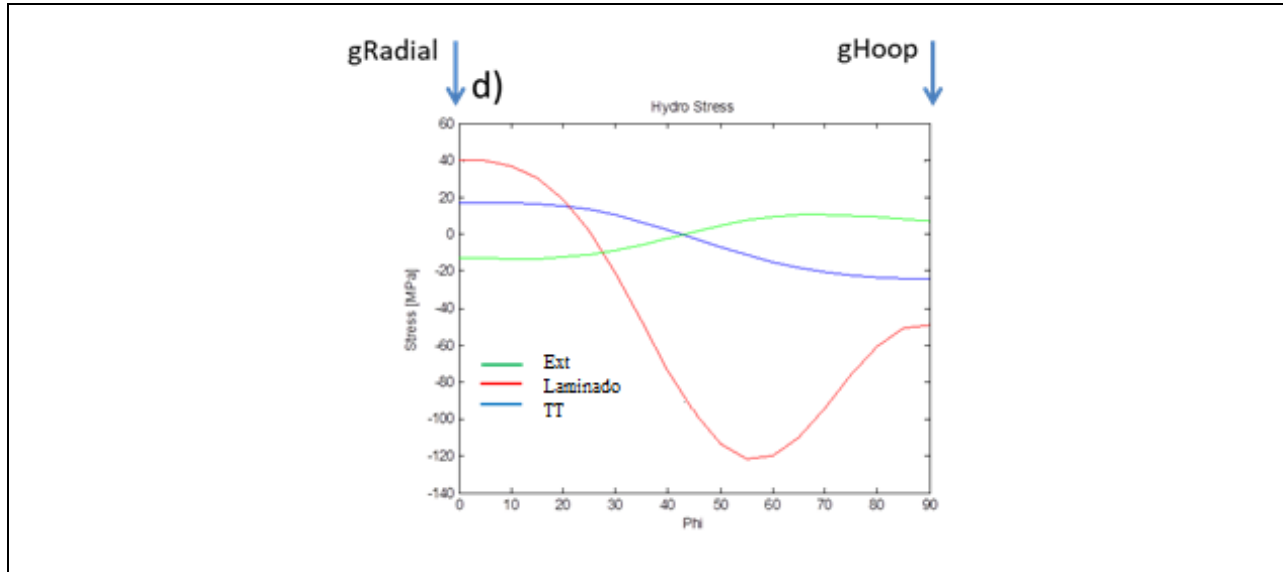


Figura V.7. Perfiles de las tensiones hidrostáticas de la fase α -Zr a lo largo de la línea $\Phi_1=\Phi_2=0^\circ$ para el material en las tres condiciones de procesamiento: extrudado (curva verde), laminado (curva roja) y posterior al proceso de autoclave (curva azul).

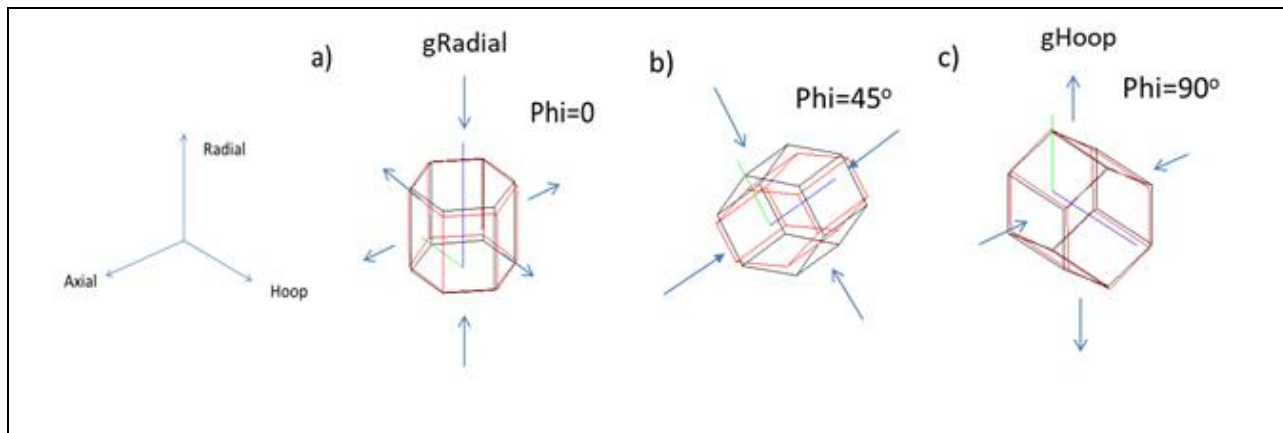


Figura V.8. Representación gráfica del estado de los cristales hexagonales α -Zr para las tres orientaciones más importantes/representativas de la ODF para el material laminado. El estado tensionado se representa en color rojo, mientras que el estado sin tensión se representa en negro.

V.2.2. Fases minoritarias: β -Zr y ω -Zr

Los resultados del procedimiento de ajuste de las SPF experimentales de la fase β -Zr se presentan en la Figura IV.26 (columnas a la derecha), para las muestras extrudada y laminada, mostrando un gran acuerdo con los datos experimentales. En el APÉNDICE G, se presentan las seis componentes individuales relativas al tensor de deformación de la función LSDF (Figura G.1). En la Figura V.9 se presenta la deformación hidrostática evaluada a partir de los tensores de deformación reconstruidos, para ambas muestras. Esta última figura muestra el corte de la sección $\Phi_2=0^\circ$, el cual contiene las componentes principales de la textura presentadas en la Sección IV.3.4.1.2. Para facilitar la visualización de los resultados, solo aquellas orientaciones con contribuciones mayores al 20%, respecto del máximo de intensidad, son presentadas, mientras que las orientaciones menos probables aparecen en blanco.

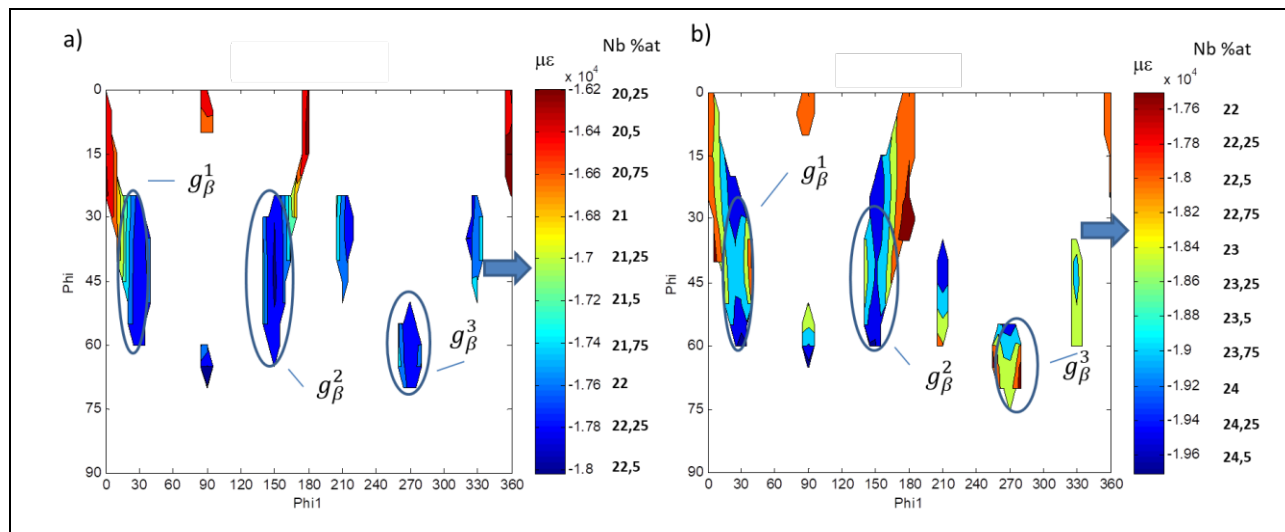


Figura V.9. Deformación hidrostática para las componentes principales de textura de la fase β -Zr presentada para el material; (a) extrudado y (b) laminado. Los valores fueron evaluados de las componentes diagonales recalculadas. La escala de color indica los valores de deformación en $\mu\epsilon$ y la derecha se indica la escala de concentración estimada de Nb en % at. Las flechas azules indican el promedio de los valores medidos para cada muestra (Tabla IV.8).

Las deformaciones hidrostáticas en ambas muestras presentan valores del orden de $\sim 10^4 \mu\epsilon$ y varían para las distintas orientaciones de los granos. Estos valores de deformación de importante orden de magnitud, corresponden principalmente a la expansión de la red como resultado de la

incorporación del ~20% at. de Nb en solución sólida, tal como fue presentado en la Sección IV.3.4.2.2 (ver Tabla IV.8). Por lo tanto, a la derecha de la escala de deformación se incorporó una segunda escala para representar el contenido de Nb equivalente. No obstante, la dependencia de la deformación hidrostática con la orientación de los cristales puede ser asociada a dos efectos; por un lado, a los cambios en la composición de Nb, y por otro lado, a la presencia de tensiones hidrostáticas inter-granulares. Para identificar unívocamente el origen de estas grandes deformaciones hidrostáticas, es necesario realizar otros análisis complementarios. En el caso del material extrudado, la homogeneidad de las deformaciones hidrostáticas observadas para todas las orientaciones dentro de las componentes principales de la textura sugiere que el fenómeno es de origen composicional. Contrariamente, para el material laminado, el importante gradiente de deformación observado para las componentes principales de la textura, sugiere la existencia de una contribución adicional de las tensiones inter-granulares.

La magnitud de las tensiones inter-granulares en la fase β -Zr fue estimada al evaluar la función SODF a partir de las componentes del tensor de deformación, en la contribución de desvío, presentadas en el APÉNDICE G. Este procedimiento se realizó aplicando la Ley de Hooke a cada componente de textura individual, utilizando el tensor de constantes elásticas presentado en el APÉNDICE I. En la Figura V.10 se presentan las tensiones resultantes para el material laminado. Tal como era esperado, las tensiones de la muestra extrudada resultaron por debajo de los 100MPa para todas las componentes del tensor. Para la muestra laminada, las tensiones inter-granulares de desvío varían en el rango de -600 a 400 MPa. Estos valores se encuentran por encima de los resultados obtenidos para la fase α -Zr, los que se encuentran en el rango de -350 a 200 MPa, tal como se mostró en la Figura V.6. Es importante mencionar que cuando se realizaron los ajustes del modelo para la fase α -Zr, la condición de macro-tensiones iguales a cero fue impuesta.

Los tensores de deformación y tensión de la fase β -Zr, en su contribución de desvío, para las distintas orientaciones de los granos, son mucho más complejos que aquellos observados para la fase α -Zr. En particular, las componentes de corte son de igual orden de magnitud que los términos diagonales indicando que las contribuciones de tensión en los ejes principales difieren de las direcciones del tubo (DA, DH y DR).

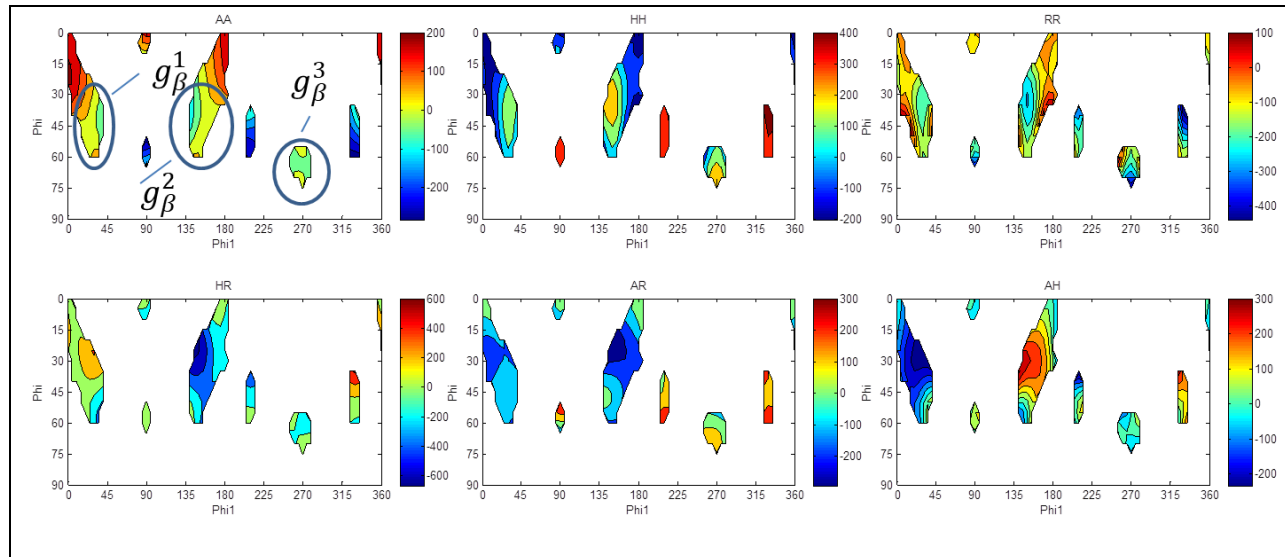


Figura V.10. Contribución de desvío al tensor de tensiones, para la muestra laminada, evaluada a partir de las seis componentes de la función recalculada SODF para la fase β -Zr, presentada en la sección $\Phi_2=45^\circ$ (Componentes principales de la textura). Las escalas se presentan en MPa.

Respecto de la muestra que fue sometida al proceso de autoclave, en la Figura IV.26 se presentan los resultados del ajuste realizado para las SPF experimentales de la fase ω -Zr (columnas a la derecha), lo cual representa solamente un acuerdo aceptable con los datos experimentales. No obstante, debido a que la función distribución de orientaciones (ODF) de esta fase es dominada por una única componente de textura, se evaluó el estado de tensiones para esta orientación específica, usando el tensor de constantes elásticas presentado en el APÉNDICE I. El tensor resultante de tensiones se presenta a continuación.

$$\sigma_{\omega Zr} = \begin{pmatrix} 57 & 29 & 32 \\ 29 & -163 & 26 \\ 32 & 26 & 6 \end{pmatrix} \pm 15 \text{ MPa}$$

Se puede observar que todas las componentes, con excepción de σ_{HH} , exhiben valores bajos de tensión. Es de interés remarcar que σ_{HH} demuestra un carácter de compresión, lo que es compatible con la deformación de signo negativo observada en la figura de polos SPF (0002) en la dirección tangencial.

VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DN Y DRX

VI.1. Análisis y Discusión de los resultados del experimento DN

En este trabajo de tesis, se estudió el material de tubo de presión realizando una caracterización completa de los aspectos microestructurales de la fase α -Zr, evaluando la evolución de la microestructura, la textura, la micro-deformación proveniente de los cambios en los espaciados inter-planares d , la micro-deformación relacionada con los defectos y la micro-deformación de las redes cristalinas producida por las tensiones inter-granulares presentes en el material.

El material se estudió en su condición as_received, posterior al proceso de extrusión en caliente, y deformado en varios pasos sucesivos de deformación plástica (5% por paso), mediante un proceso de laminación plana en frío.

La descripción detallada de las variables microestructurales, en términos de la deformación plástica acumulada, brinda un aporte significativo en términos de la performance del componente estructural y su vida útil en servicio, considerando que los parámetros estudiados en este trabajo (microestructura, textura, tensiones) se basan en los requerimientos establecidos por el diseñador de tubos de presión, AECL [27].

La microestructura se caracterizó mediante micrografías SEM. Las propiedades mecánicas se determinaron mediante mediciones de microdureza Vickers, en las secciones tangencial y axial del tubo (Capítulo II). La textura, los efectos de micro-deformación y las tensiones inter-granulares se midieron realizando un experimento de DN, utilizando la técnica TOF, en el difractómetro VULCAN (SNS, ORNL, USA), (Sección IV.2).

Realizando una descripción general, los efectos de la deformación en el material muestran que la microestructura preserva la estructura de bandas elongadas en la dirección axial del tubo, presentando una disminución en el ancho de los granos, en particular en la fase α -Zr (ver evolución de la microestructura de la sección tangencial en la Figura II.2).

La textura no presenta grandes cambios en el proceso de laminación, teniendo únicamente el efecto de concentración de polos en la dirección tangencial (Sección IV.2.4.2). Lo primero se ve reflejado en los cambios sutiles de los Coeficientes de Kearns ($\Delta f = \pm 0.05$, ver Figura VI.1) y lo segundo, se ve representado en el incremento del índice de textura ($\Delta t_{\max} = 1.8$), en términos de la deformación plástica acumulada en el material (ver Tabla IV.6 con los valores calculados).

La micro-deformación atribuida a los defectos cristalinos muestra cambios importantes pero presenta un incremento monótono en completa correlación con la tendencia incremental en los valores de microdureza (ver Sección IV.2.4.4 y Figuras VI.2 y II.3). Finalmente, las tensiones inter-granulares presentan cambios importantes en el primer paso del proceso de laminación plana (5% de deformación plástica acumulada) y tienden a estabilizarse con una tendencia de incremento suave hasta el último paso de deformación del proceso (30%) (Sección V.1).

Para ahondar en la descripción, el análisis de la evolución de la textura, la micro-deformación asociada a defectos y la micro-deformación de la red producida por las tensiones inter-granulares, serán desarrollados con mayor extensión en los párrafos subsiguientes.

En primer lugar, es importante tener en cuenta que el cristal hexagonal presenta una anisotropía intrínseca que puede conducir a respuestas diferentes frente a la deformación, dependiendo de la orientación de los cristales. Esto puede ser un factor limitante para los granos, en términos de poder cambiar su orientación cristalográfica y por lo tanto, la textura, a lo largo del proceso de deformación. En aleaciones base Zr, los procesos de laminado en frío determinan la activación de mecanismos de deformación, dominados por los modos de deformación prismáticos $\langle a \rangle$; $\langle -12-10 \rangle$ $\{10-10\}$, con menores contribuciones de los modos piramidales $\langle c+a \rangle$; $\langle 1-210 \rangle$ $\{10-11\}$ y basales $\langle 11-20 \rangle$ $\{0002\}$. Los mecanismos de maclado usualmente observados son los modos de compresión $\langle -1012 \rangle$ $\{10-11\}$ y $\langle -1-123 \rangle$ $\{11-22\}$, y tracción con los modos de deformación $\langle -1011 \rangle$ $\{10-12\}$ y $\langle -1-126 \rangle$ $\{11-21\}$ de planos piramidales [7, 36, 48] (APÉNDICE C). Es relevante considerar que el proceso de extrusión en caliente en el material de tubo de presión genera una fuerte textura cristalográfica, tal como se observa en el material as_received (Figura IV.15, primera línea) [47]. El proceso de laminado de deformación plástica tiene similitud en términos del tensor de deformación con el proceso de extrusión, con la excepción de tener el parámetro ingenieril Q con distintos valores, definido como la razón entre la deformación // DR y la deformación // DH obtenida a lo largo del proceso [13, 36]. Los resultados experimentales muestran que el proceso de laminado en frío solo genera cambios sutiles en la textura (con deformación plástica acumulada hasta el 30%). La explicación de este fenómeno puede encontrarse en la activación de los mismos mecanismos de deformación que en el proceso de extrusión. Los mecanismos de maclado pueden contribuir a la deformación en una pequeña proporción debido a que los cambios en la textura son efectivamente moderados. La presencia de variaciones sutiles en la orientación de los cristales indica que el material ha llegado a una

textura “limite” caracterizada por la extrusión y/o el proceso de laminación. La activación de los modos de deformación explica los cambios sutiles observados en las figuras de polos de intensidad integrada (Figura IV.9, columnas a la izquierda), en las ODF's (Figura IV.9, columna a la derecha) y en los factores de Kearns (Figura VI.1 y Tabla IV.6). Desde este punto de vista, los resultados obtenidos en el presente estudio, son completamente coherentes.

En segundo lugar, relacionado con la micro-deformación atribuida a los defectos cristalinos, el parámetro relacionado con el pico de difracción que fue estudiado es el FWHM_{PB} (ver sección IV.2.4.4). De esta manera, la representación de los valores medios de FWHM_{PB} , calculados para los ocho picos estudiados y con los valores ponderados por la contribución de la textura, se presentan en términos de la deformación plástica del material (Figura VI.2). Las barras de error en este grafico corresponden a la desviación cuadrática media, también ponderada por la textura, representando la variación del valor medio de FWHM_{PB} dentro de cada PBPF, en términos de la deformación acumulada. La tendencia incremental suave está presente en todos los picos estudiados y en todas las muestras medidas. En total correlación con este comportamiento, la microdureza también presenta una tendencia incremental monótona (ver Figura II.3). Dichas curvas indican el incremento monótono de la densidad de dislocaciones a medida que el proceso de deformación avanza.

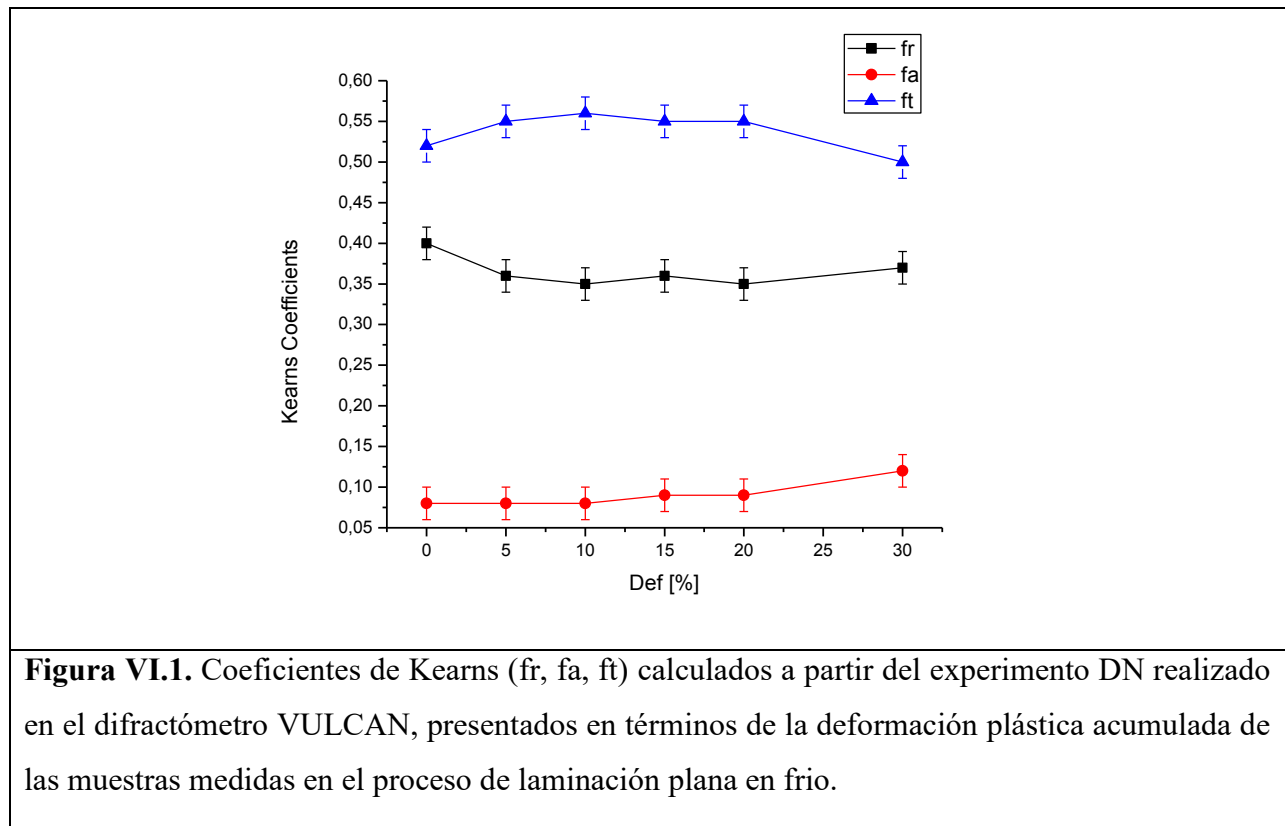
En tercer lugar en este análisis, se revisaran los resultados de tensiones inter-granulares de la fase α -Zr preponderante en el material de tubo de presión. La representación mediante la construcción de SPF's y el cálculo de SODF's, a través del método de inversión de las SPF's, permite la determinación cuantitativa de los estados de micro-deformación/tensión como función de la orientación de los granos (Sección V.1). La evolución de las tensiones inter-granulares con el proceso de laminación se describe a lo largo de la línea principal de la textura para las seis componentes del tensor de tensiones inter-granulares, resultando en un rango de valores de [-700, 300] MPa para todas las muestras medidas, desde el material extrudado hasta el 30% deformado. Es importante remarcar que el rango de resultados para todas las componentes de tensión del material extrudado, [-50, 60] MPa, presenta un incremento abrupto para el material deformado 5%, con valores en el intervalo [-500,150] MPa para todas las contribuciones, incrementando con menor tasa relativa de aumento, alcanzando el rango de valores de [-700, 300] MPa para el material 30% deformado.

El análisis de las componentes de tensiones inter-granulares muestra el importante hecho de que, dependiendo de la orientación, los valores de tensiones inter-granulares cambian fuertemente. Para representar la magnitud de dichos cambios, se seleccionaron las componentes AA, calculada en el sistema de referencia de la muestra, y CC, calculada en el sistema de referencia del cristal, para realizar la descripción. Las Figuras VI.3 y VI.4 presentan los valores de las componentes AA y CC del tensor de tensiones calculadas en tres orientaciones principales de la microestructura, correspondientes a $\Phi=0^\circ$, $\Phi=45^\circ$ y $\Phi=90^\circ$, en términos de la deformación plástica acumulada en el material. Para tener presente la correlación, $\Phi=0^\circ$ corresponde a la orientación g_{radial} , $\Phi=90^\circ$ a la orientación g_{hoop} y $\Phi=45^\circ$ a la orientación intermedia del cristal hexagonal entre estas dos, que yace sobre el plano tangencial-radial.

En primera instancia, ambas componentes de tensión AA y CC presentan distinto comportamiento para las tres diferentes orientaciones, enfatizando los grandes cambios presentes por componente para cada orientación. Luego, ambas componentes muestran el cambio abrupto en sus valores para el primer paso de laminación respecto de los valores correspondientes al material extrudado, para las tres orientaciones. En términos de la evolución a través del proceso de deformación, la componente de tensión AA indica que los granos con orientación g_{radial} se encuentran traccionados en la dirección axial del tubo (curva negra), mientras que los granos de la preponderante g_{hoop} sufren grandes tensiones de compresión en esta dirección (curva azul), para todos los pasos de deformación (ver Figura V.4 para la representación esquemática de estos resultados). Los granos con la orientación intermedia se encuentran casi relajados en esta dirección (curva roja). Es importante mencionar que las contribuciones de AA deben compensarse para cada paso del proceso de deformación, debido a que estamos teniendo en cuenta a las tensiones inter-granulares pesadas por la contribución de la textura, que pertenece al plano tangencial-radial, y por lo tanto, el valor de la tensión total AA, en la dirección axial (perpendicular) debe resultar cercano a cero para cada paso.

Relativo a la componente CC, los granos con orientación g_{radial} y la orientación intermedia $\Phi=45^\circ$ se encuentran comprimidos, mientras que los granos con orientación g_{hoop} se encuentran cerca de estar relajados presentando leves estados de tracción. En este caso, la componente CC es relativa al sistema de referencia del cristal, a lo largo de la dirección principal c del hexágono, por lo que la compensación de valores de tensión no debe ocurrir (permanece válido para el sistema de referencia de la muestra).

Continuando, los valores tensión de la componente CC muestran total consistencia con el análisis realizado a partir de las SPF's (Sección IV.2.4.3, Figuras IV.16 y V.1). Teniendo en cuenta que la textura se encuentra concentrada en el plano tangencial-radial, puede observarse a partir de la SPF correspondiente al polo (0002), tanto para la figura experimental como la recalculada, que el material deformado presenta el área más importante de compresión en torno a la dirección radial del tubo, con un máximo específicamente concentrado en el ángulo $\rho=45^\circ$ de la representación de figuras de polos. Dicho máximo se corresponde con la contribución de la orientación intermedia en la microestructura ($\Phi=45^\circ$). Resumiendo, los granos orientados según g_{radial} se encuentran comprimidos a lo largo del eje c y los granos con orientación intermedia ($\Phi=45^\circ$) presentan niveles más altos de compresión, tal como se muestra en la curva roja de valores de la componente de tensión CC, mientras que los granos con orientación g_{hoop} se encuentran relajados.



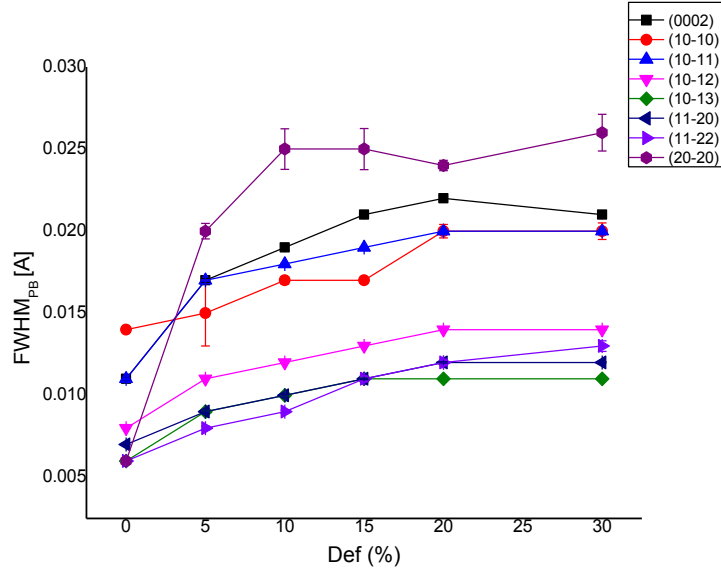


Figura VI.2. Valores de ancho físico promedio ($\langle \text{FWHM}_{\text{PB}} \rangle$), reportados en Å, calculados para los picos estudiados de la fase α -Zr de tubo de presión, con ponderación de los valores de intensidad integrada para cada vector de scattering medido. Los valores de FWHM_{PB} fueron calculados a partir del experimento DN realizado en el difractómetro VULCAN. La barra de error asociada a cada valor medio de FWHM_{PB} corresponde a la dispersión cuadrática media obtenida a partir de los datos obtenidos para cada PBPF correspondiente.

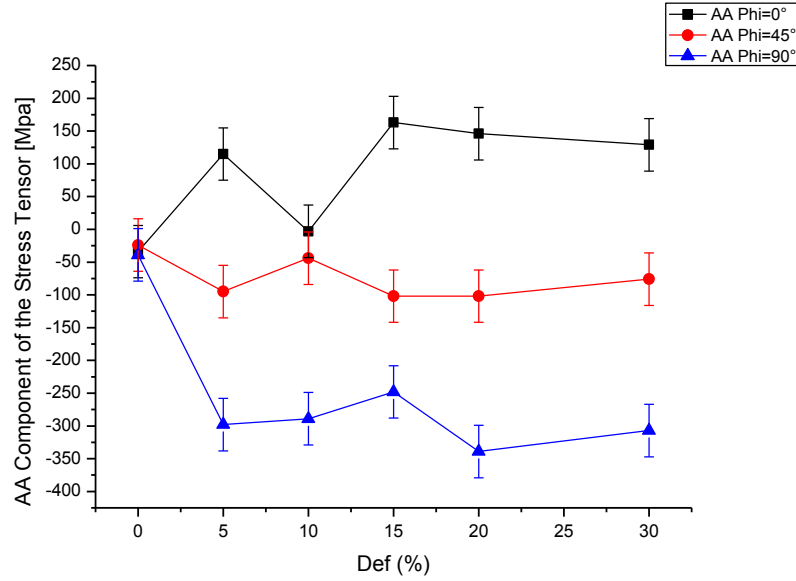


Figura VI.3. Detalle de valores de la componente AA del tensor de tensiones inter-granulares calculado para la fase α -Zr del material de tubo de presión, representada en tres orientaciones de la microestructura, en términos de la deformación plástica acumulada a través del proceso de laminación. Las componentes AA fueron calculadas en el sistema de referencia del tubo. La correspondencia en términos de la dependencia con el ángulo Phi es; Phi=0° representa a la orientación σ_{radial} , Phi=90° corresponde a la orientación σ_{hoop} y Phi=45° corresponde a la orientación intermedia entre las dos mencionadas previamente.

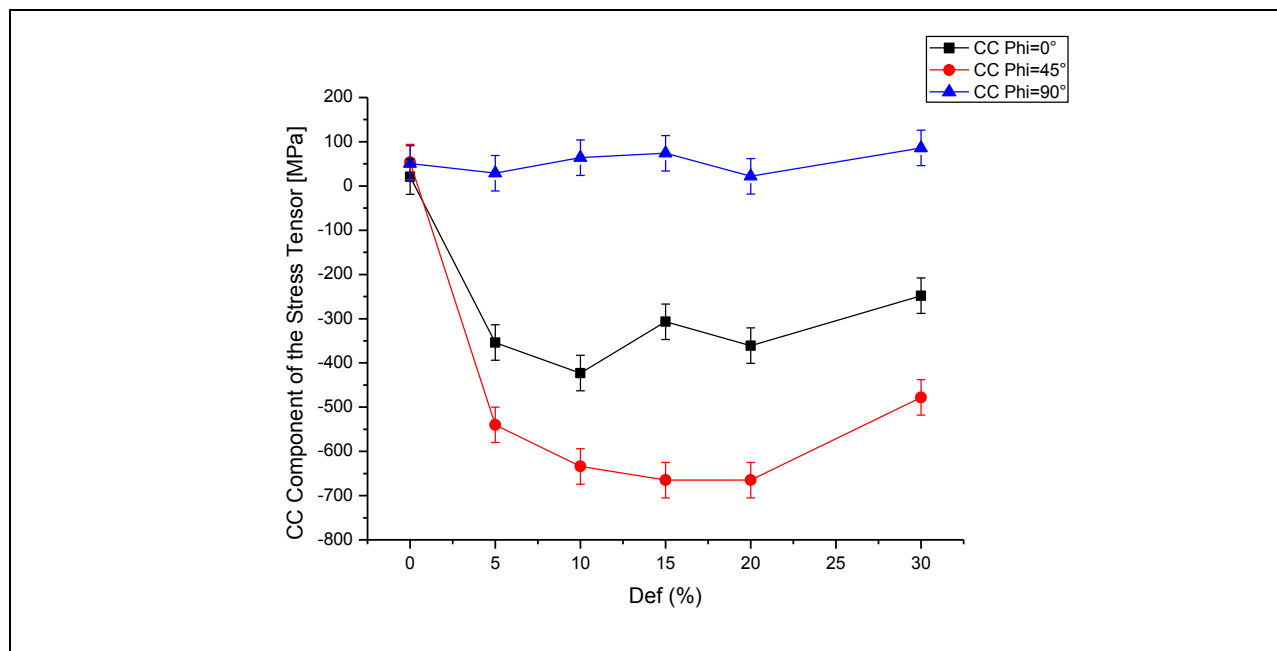


Figura VI.4. Detalle de valores de la componente CC del tensor de tensiones inter-granulares calculado para la fase α -Zr del material de tubo de presión, en el sistema de referencia del cristal, para tres orientaciones diferentes presentes en la microestructura, en términos de la deformación plástica acumulada a través del proceso de laminación. La correspondencia en términos de la dependencia con el ángulo Phi es; Phi=0° representa a la orientación g_{radial} , Phi=90° corresponde a la orientación g_{hoop} y Phi=45° representa la orientación intermedia entre las dos mencionadas previamente.

VI.2. Análisis y Discusión de los resultados del experimento DRX-APS

VI.2.1. Evolución de la textura durante el proceso de producción de los tubos

Uno de los resultados más importantes de este estudio es la determinación de la evolución de la textura cristalográfica de las fases minoritarias en las distintas etapas del proceso de producción de los tubos de presión. A su vez, es importante mencionar que los resultados de la textura de la fase mayoritaria α -Zr está en completo acuerdo con la literatura y los trabajos previos realizados por el grupo de investigación [4, 15, 47, 49]. Es decir, la textura de la fase α -Zr es principalmente determinada en el proceso de extrusión y permanece relativamente estable a través de las siguientes etapas del proceso, teniendo únicamente el efecto de intensificación de la orientación g_{hoop} debido al proceso de laminado, tal como se puede observar a partir de la Figura IV.21.

Para la fase minoritaria β -Zr, se observa que la textura está dominada por tres componentes principales de textura: g_{β}^1 , g_{β}^2 , g_{β}^3 . La fase β -Zr no muestra cambios significativos durante el proceso de laminado y mantiene una relación de orientación precisa con la fase α -Zr (Relación de orientación de Burgers). En forma similar a la fase α -Zr, la textura de la fase β -Zr se genera durante el proceso de extrusión y presenta cambios menores a través del proceso de deformación. Se observa una asimetría entre las secciones superior e inferior de las figuras de polos, probablemente debido a esfuerzos de corte ejercidos por los granos α -Zr que rodean a la fase minoritaria, producidos durante el proceso de extrusión.

Posteriormente al proceso de autoclave, los granos β -Zr experimentan un proceso de descomposición en las fases ω -Zr y $\beta_{\text{enriquecida}}$, como se evidencia a partir de la disminución y corrimiento de todos los picos β -Zr, así como del surgimiento de varios picos de la fase ω -Zr. Este hecho produce que no se haya podido definir la ODF de la fase β -Zr posterior al proceso de autoclave. Sin embargo, el análisis de la evolución de la figura de polos experimental del único pico β -Zr remanente, (200), presentado en la Figura IV.23, fue realizado con éxito. El análisis indica que la descomposición de los granos β -Zr depende la orientación, y ocurre primeramente en granos orientados según las componentes prominentes de textura, g_{β}^1 , g_{β}^2 , g_{β}^3 , sugiriendo que el proceso de descomposición es selectivo con la orientación de dichos granos.

Por primera vez se pudo caracterizar la textura cristalográfica de la fase ω -Zr que se forma durante el tratamiento térmico, tal como se presentó en la Figura IV.24. Esta textura se representa con una única componente, con una orientación que es consistente con el hecho de que los granos ω -Zr provienen de la descomposición de las componentes principales de la fase β -Zr (g_{β}^1 , g_{β}^2 , g_{β}^3). Este resultado refuerza el hecho de que la descomposición ocurre en la fase β en los granos con orientaciones más frecuentes (en términos de probabilidad de ocurrencia), indicando que la cinética de la descomposición depende de la orientación de los granos.

VI.2.2. Implicancia de la presencia de las tensiones inter-granulares

La tensión hidrostática σ_h , definida por la Ec (8), es un factor crucial que afecta la distribución de hidrogeno (H) en solución sólida en el material, lo que termina propiciando la formación de la fase hidruro (frágil) en el tubo de presión durante su vida útil en servicio. La presencia de H provoca la expansión elástica de la estructura cristalina, haciendo que sea menos probable el

hecho de encontrar H en solución sólida en granos que se encuentran bajo una tensión hidrostática de compresión y por el contrario, haciendo que sea más probable encontrar mayores concentraciones de H en granos con tensiones hidrostáticas de tracción. Se espera que a la temperatura de servicio de $\sim 320^{\circ}\text{C}$, en la que ocurre la incorporación de H, el campo de tensiones permanezca estable tal como fue representado para las tensiones hidrostáticas en las tres condiciones de procesamiento (Figura V.7). A partir de esto, se espera que para las condiciones de muestras laminada y posterior al proceso de autoclave, la distribución de H tenderá a concentrarse en granos con orientaciones cercanas a g_{radial} , donde están presentes tensiones hidrostáticas de tipo tracción, mientras que se tenderían a evitar las orientaciones tales como la g_{hoop} , donde las tensiones hidrostáticas son de tipo de compresión. Este hecho afectaría la probabilidad de precipitación de hidruros en granos que presentan estas orientaciones, favoreciendo la precipitación en granos orientados según g_{radial} y evitando su formación en aquellos granos que se encuentran orientados según g_{hoop} . Este efecto se espera que sea reflejado en la textura final de la fase hidruro. En el estudio presentado por Vicente Álvarez et al. [15] se caracterizó la textura del hidruro de un tubo de presión de Zr-2.5%Nb tratado térmicamente. Uno de los hallazgos principales corresponde a que la probabilidad de precipitación de hidruros aumenta en la medida que el eje c de los cristales hexagonales en los granos rota desde la dirección tangencial hacia la dirección radial. Esto quiere decir, mayor probabilidad de precipitación de hidruros para los granos con orientación g_{radial} , y menor para aquellos que están orientados según g_{hoop} . Es decir, la probabilidad de precipitación de los hidruros es un fenómeno dependiente de la orientación de los granos. Estos resultados tienen total concordancia con el análisis realizado según el efecto de las tensiones inter-granulares en los granos con distintas orientaciones.

En referencia a la fase β -Zr, el espaciado inter-planar d experimental de los picos de difracción estudiados difiere significativamente de aquellos del β -Zr puro. A partir del análisis de las figuras de polos de deformación (SPF's), la función LSDF fue obtenida para esta fase en los casos del material extrudado y laminado. Los resultados para las distintas orientaciones de los granos fueron presentados separadamente con la contribución hidrostática y de desvío del tensor de tensiones. La contribución de la deformación hidrostática presenta valores en el orden de $\sim 10^4$. Tal como fue mencionado anteriormente, no es posible sin mayor información, el poder separar los efectos del contenido de Nb en solución sólida de la contribución de las tensiones

inter-granulares. Bajo la hipótesis de que las deformaciones hidrostáticas deben su origen principalmente al contenido de Nb, la Figura V.9 muestra que el contenido de Nb varía para las diferentes orientaciones de los granos. Notablemente, las componentes principales de la textura exhiben los contenidos más altos de Nb, aproximadamente un 2% mayor que el promedio total de valores para todas las orientaciones. Cabe destacar que los granos con mayor contenido de Nb en solución sólida son aquellos que atraviesan la descomposición inicial en la fase ω -Zr durante el tratamiento térmico (ver sección anterior V.3.4.1). Efectivamente, puede discernirse una correlación entre ambas observaciones. La cinética de la descomposición de la fase β -Zr durante el tratamiento térmico es típicamente representada por los diagramas TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación). La presencia de un aumento en el contenido de Nb en los granos de orientaciones principales podría inducir un corrimiento en las líneas de este gráfico hacia tiempos más cortos, dando lugar a un inicio de la descomposición en tiempos previos, en comparación con aquellos granos que no presentan tal incremento.

En relación con la contribución del tensor de desvío a las tensiones inter-granulares de la fase β -Zr, en el caso del material extrudado los valores se encuentran por debajo de 100MPa para todas las componentes del tensor. Luego del proceso de laminado, los granos β -Zr experimentan un marcado aumento en la magnitud de las tensiones inter-granulares. Este orden es mucho mayor del observado para la fase mayoritaria α -Zr. Los resultados para todas las componentes del tensor de tensiones inter-granulares de los granos β -Zr, resultan en el rango de valores de -600MPa a 400MPa (ver Figura V.10). En el caso de la fase α -Zr, el material laminado presenta valores de tensiones entre -350MPa y 200 MPa (ver Figura V.6). Esta observación sugiere que los granos β -Zr experimentan mayor deformación plástica y tienen un rol de concentradores de tensión. Este resultado es consistente con los hallazgos presentados en la referencia [57], en la cual los autores investigaron la evolución de la deformación promedio en ambas fases α -Zr y β -Zr, utilizando la técnica de difracción de neutrones, durante la realización de ensayos de tracción y compresión.

La fase ω -Zr aparece solo luego de aplicar el proceso de autoclave, y las figuras de polos de deformación para esta fase muestran valores de esta magnitud por debajo de 1000 $\mu\epsilon$, similarmente a los valores observados para la fase α -Zr en la misma condición de procesamiento. La textura de esta fase está dominada por un único polo. Luego de aplicar la Ley de Hooke, el tensor de tensiones para esta orientación principal pudo ser estimado. Los valores obtenidos para todas las componentes del tensor son bajos, con excepción de la componente HH la cual presenta

una leve compresión con un valor de -160MPa. El origen de dicha tensión no es claro, debido a que es el resultado de la activación de varios mecanismos de deformación, incluyendo la relajación de tensiones de la fase β -Zr original, y las deformaciones relativas a la transformación durante el proceso de formación de la fase ω -Zr.

Otra implicación importante que surge de la existencia de tensiones inter-granulares está ligada a la determinación de los defectos cristalinos que se encuentran presentes dentro de los granos (tales como dislocaciones, maclas, y diferencias en tamaños de grano), a través del análisis del perfil de línea de difracción. Es un fenómeno conocido que el ancho físico de los picos de difracción está influenciado por la presencia de defectos. Varios métodos son empleados para estimar el cálculo de la densidad de dislocaciones, que exceden los objetivos del presente estudio. Sin embargo, cabe señalar el trabajo presentado por Griffiths et al. [59] donde menciona que la determinación de la densidad de dislocaciones en el material de tubo de presión laminado no fue posible, debido a que parte del ensanchamiento de perfil de línea se atribuye a las tensiones inter-granulares entre granos del material. Este fenómeno surge porque el pico de difracción observado resulta del fenómeno compuesto de la contribución de los granos individuales, orientados en distintas formas, cada uno de los cuales presenta su respectiva normal al plano (hkl) alineada en forma paralela al vector de scattering. En el contexto de las tensiones inter-granulares, estas contribuciones individuales pueden experimentar corrimientos, causando el efecto promedio colectivo de un ensanchamiento, del pico singular en cuestión. El conocimiento de la función distribución de orientaciones de las tensiones inter-granulares, permite realizar una estimación adecuada del impacto en el ensanchamiento del perfil de línea, conduciendo a una estimación más precisa del aporte dado por defectos cristalinos.

VI.2.3. Origen de las tensiones inter-granulares

En la Sección V.2 de resultados se reveló la presencia de las tensiones inter-granulares en el material policristalino de tubo de presión, en las distintas condiciones de procesamiento. Sin embargo, interpretar los mecanismos que generan dichas tensiones no es una tarea directa, debido a que su origen está dado en la interacción compleja de los granos que componen el material y también por el hecho que se pueden auto-compensar según el conjunto de granos en consideración. La dificultad se incrementa cuando hay muchas fases en consideración, ya que las tensiones pueden distribuirse en forma diferente no solo para granos que presentan distintas

orientaciones pero también a través de granos correspondientes a distintas fases del material. A su vez, la morfología de los granos, de tipo laminar en este caso (ver Capítulo II), puede influenciar la distribución de las tensiones.

A partir de este experimento, se investigaron las tensiones inter-granulares en tres condiciones de procesamiento del material, cada uno asociado a mecanismos distintivos. En el material extrudado, el material es deformado a alta temperatura ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) y subsecuentemente enfriado a temperatura ambiente. Como consecuencia, las tensiones inter-granulares a alta temperatura pueden ser despreciadas, y aquellas que se observan a temperatura ambiente pueden ser atribuidas a diferencias en la contracción térmica entre los granos con distintas orientaciones (tensiones térmicas). En contraste, el material laminado exhibe tensiones inter-granulares inducidas por la deformación impuesta mecánicamente, la que resulta en respuestas diferentes para los granos con distintas orientaciones y correspondientes a fases diferentes (tensiones de deformación). En la muestra tratada térmicamente, las tensiones inter-granulares observadas provienen de la relajación de tensiones inducidas por deformación, que se desarrollaron durante el proceso de laminado (tensiones remanentes de deformación). En resumen, el material en las tres condiciones provee de valiosos descubrimientos respecto de los diferentes mecanismos que pueden dar lugar a la generación de tensiones inter-granulares en los materiales policristalinos, enfatizando la importancia de comprender los procesos subyacentes para realizar el diseño e ingeniería de los materiales con determinadas propiedades buscadas.

Para finalizar esta sección, es de relevancia mencionar que la predicción de las tensiones inter-granulares observadas requiere de modelos micro-mecánicos del material policristalino, considerado como un ensamble. Un ejemplo de este tipo corresponde al modelo elasto-viscoplástico desarrollado por Turner y Tome [60]. En dicho modelo, los granos son modelados como una inclusión en el medio, cuya respuesta se evalúa de forma auto-consistente. La textura del material se incorpora a través del medio, mientras que la respuesta elasto-plástica de la inclusión depende de la activación de distintos mecanismos de deformación; sistemas de deslizamiento y maclado. Mientras que la solución de este problema no es directa, es posible su obtención mediante el uso de programas especializados que van más allá del alcance de este trabajo de investigación. Sin embargo, es importante mencionar que los resultados presentados en este estudio proveen de valiosa información para calibrar y validar este tipo de modelos micro-mecánicos.

VI.3. Comparación entre métodos

Para comparar los resultados obtenidos mediante los experimentos de DN y DRX vamos a enfocar la atención en el comportamiento de las tensiones inter-granulares obtenidas para todas las componentes del tensor, de la fase mayoritaria α -Zr, observando los perfiles de la función SODF, relativos a la porción de la microestructura que presenta la máxima concentración de textura (Figuras V.3 y V.6). En particular, vamos a comparar las curvas relativas a las muestras as_rec (verde) y def20 (gris) de la Figura V.3.a, con las curvas correspondientes a las muestras extrudada (verde) y deformada (roja) de la Figura V.6. Podemos observar que para todas las componentes del tensor, la dependencia funcional de las tensiones inter-granulares con el ángulo Phi demuestra una concordancia excelente, tanto para la muestra extrudada como laminada. Esto quiere decir, que todas aquellas contribuciones de la microestructura que se encuentren en estados de compresión, relajadas o de tracción, se deducen a partir de ambos gráficos presentando gran similitud.

Más aun, las tensiones inter-granulares para la muestra extrudada se mantienen en el rango de [-50, 60]MPa y para la muestra deformada resultan valores en el rango [-550, 250]MPa, para todas las componentes del tensor, tanto de los datos obtenidos en VULCAN (Figura V.3) como en APS (Figura V.6). Dicho de otro modo y para enfatizar este comportamiento similar, los resultados de tensiones inter-granulares obtenidas para las familias de la microestructura relevantes, presentan total concordancia, en término de las direcciones de la tensión, sentido y orden de magnitud de las mismas, referidas a cada uno de los planos y direcciones relevantes del cristal hexagonal, en términos de las direcciones de referencia del tubo (ver Figuras V.4 y V.8).

La consistencia obtenida de dichos resultados, corresponde a otra forma de validar el método de inversión de las figuras de polos de deformación, especialmente desarrollado para los cristales de estructura hexagonal, que fue introducido en la Sección III.3 y aplicado a los resultados de ambos experimentos en el Capítulo V.

A su vez, también podemos decir que la consistencia de los resultados obtenidos mediante los experimentos de difracción de Rayos X realizados en APS y de difracción de neutrones realizados en VULCAN, realizados con técnicas de difracción muy diferentes, sobre materiales similares extrudados y deformados en procesos comparables, es total y completa. Los resultados experimentales obtenidos en VULCAN y en APS, son robustos.

Este último punto también da validez a la parte experimental desarrollada para dichos experimentos, es decir, desde la construcción de muestras, su caracterización, y hasta corroborar que los procesos de deformación, referidos a la laminación de tubos y la laminación plana de muestras deformadas en sucesivos pasos, reflejan resultados definitivamente comparables.

Por último, para enfatizar la validez total de estos resultados obtenidos mediante ambas técnicas, los valores de tensiones inter-granulares obtenidos son comparables con el orden de magnitud de las tensiones residuales esperadas en el material de tubo de presión laminado [16, 18, 28, 57].

VII. CONCLUSIONES

En la presente tesis, se enfatiza el estudio de las variables microestructurales del tubo de presión en función de la orientación de los cristales dentro de los granos del material. Para lograrlo, se abordan tres metodologías diferentes que implican la realización de distintos tipos de experimentos. Primeramente, se realizaron estudios de DRX de laboratorio que permitieron realizar una caracterización satisfactoria a orden cero de la micro-deformación del material en los extremos del proceso de laminación plana (5% y 30% de deformación plástica acumulada). En segundo lugar, se logró llevar a cabo el experimento de difracción de neutrones (DN) con el fin de realizar el estudio de las variables microestructurales en función de la orientación, detallando un estudio paso por paso de las mismas según la deformación sistemática aplicada (5%, 10%, 15%, 20% y 30%). En tercer lugar, se logró realizar el experimento de difracción de Rayos X de alta energía (APS), donde se pudo caracterizar el estudio de las variables microestructurales en función de la orientación, para las tres condiciones de procesamiento del tubo de presión en su proceso de producción completo (EXT, L y TT).

A partir del experimento de DN realizado en VULCAN, se logró elaborar la importante conclusión de que el proceso de laminado introduce cambios sutiles en la microestructura y en la textura de la fase α -Zr del material de tubo de presión (hasta un 30% de deformación plástica acumulada), a diferencia de la micro-deformación atribuida a los defectos y las tensiones inter-granulares, que atraviesan grandes cambios durante este proceso. Mientras que la micro-deformación relacionada con los defectos se incrementa en forma monótona con la deformación acumulada, las tensiones inter-granulares elásticas cambian abruptamente. Es decir, el primer paso de laminación, donde se acumula 5% de deformación plástica, es el más importante, en términos de la generación de las tensiones inter-granulares en el material. Este hallazgo tiene implicancias significativas en términos del procesamiento del material de tubo de presión. Más aun, el estudio sistemático de la deformación nos permitió inferir la magnitud de los cambios en las tensiones inter-granulares, ocurridos en cada paso del proceso de laminado. Los valores de las componentes del tensor para el material extrudado resultaron en el rango de [-100, 60] MPa, incrementándose abruptamente a valores entre [-550, 400] para el primer paso de laminación (5%) y llegando a valores entre [-700,400] MPa para el material deformado 30%.

Una contribución importante de los resultados elaborados tanto del experimento DN así como también a partir de los resultados de APS, es la caracterización de las componentes del tensor de tensiones inter-granulares con la orientación, obtenido mediante el cálculo de la SODF, en el caso particular de materiales con estructura hexagonal. Los perfiles de las líneas principales de tensión, nos permitieron delinear los estados de tensiones inter-granulares de las principales familias de orientación en la microestructura del material de tubo de presión en ambos experimentos, presentando gran similitud y coherencia.

Es esencial enfatizar que las bases del cálculo se hallan en la construcción de las SPF's, derivadas a partir de los datos de DN obtenidos en VULCAN, así como los datos de DRX resultantes en APS. Ambos experimentos proporcionaron las determinaciones muy precisas de las variables de difracción, tal como el espaciado inter-planar ' d ', dando lugar a alcanzar el importante objetivo. Cabe destacar que el método de inversión de las SPF's para dar lugar a la SODF es robusto. Esto se corrobora mediante la excelente concordancia entre las SPF's experimentales y re-calculadas, para los datos obtenidos mediante ambos experimentos DN y DRX.

Una importante conclusión de este trabajo de tesis es que, para describir la evolución de las variables relativas al cristal con la deformación plástica del material, tales como el espaciado inter-planar ' d ', la micro-deformación de la red, la micro-deformación atribuida a los defectos y las tensiones inter-granulares, es esencial emplear una serie completa de técnicas de caracterización. En el presente trabajo se utilizaron técnicas de caracterización tales como la microscopia electrónica de barrido, la medición de la microdureza Vickers, y la caracterización de la textura cristalina y las tensiones inter-granulares mediante los datos obtenidos procesados en los experimentos de difracción. Este enfoque completo es crucial para lograr un entendimiento preciso de estas variables en términos de la orientación de los cristales en el material.

Es de importancia destacar que la textura cristalográfica y las tensiones inter-granulares son factores cruciales en la determinación de propiedades y la performance de los materiales policristalinos. En las aleaciones de Zr, la presencia del hidrógeno, que da lugar a la fase hidruro, y las tensiones inter-granulares, puede inducir a favorecer el mecanismo de degradación

conocido como fisuración diferida por hidrógeno (en inglés, Delayed Hydride Cracking DHC), propiciando un tipo de falla catastrófica.

La evolución de la textura cristalográfica de la fase α -Zr ha sido estudiada a partir de los datos medidos en el experimento de DN en VULCAN y de DRX llevado a cabo en APS. A partir de dicho experimento DRX, se reporta por primera vez la caracterización de la evolución de la textura cristalográfica de las fases minoritarias β -Zr y ω -Zr presentes en el tubo de presión. Dicho estudio se realiza en tres condiciones de procesamiento del tubo, correspondientes al material extrudado, laminado y al material del producto terminado posterior al proceso de autoclave. Cabe remarcar que en este trabajo se presentan como novedad los mapas de tensiones inter-granulares de las fases α -Zr, β -Zr y ω -Zr, como función de la orientación de los granos, mostrando como se ven afectadas dichas fases con el proceso de fabricación.

Al realizar el estudio de la textura de la fase β -Zr, se encontró que ésta solo presenta cambios leves luego del proceso de laminado, y la relación de orientación de Burgers entre las fases α -Zr y β -Zr permanece sin alteraciones. Posteriormente al proceso de autoclave, ciertos granos β -Zr se descomponen primero, mientras que los granos de la fase ω -Zr se forman. La textura de los granos ω -Zr está dominada por una única contribución, que respeta la relación de orientación $\omega(0001)//\beta(111)$ and $\omega<11-20>//\beta<110>$, con los granos de la fase β -Zr que se descomponen en primera instancia. A su vez, se encontró que la concentración de Nb en solución sólida aumenta desde un 20% at a un 50% at, luego de realizado el tratamiento térmico.

Ahondando en la explicación del método de obtención de las tensiones inter-granulares a partir de las figuras de polos de deformación (SPF's), éste se basa en la expansión de Fourier de las componentes del tensor de deformación. El método desarrollado por M. V. Álvarez et al. [16], corresponde a una metodología optimizada para la obtención de la distribución de orientación de las tensiones inter-granulares a partir de las figuras de polos de deformación. Dicho método se ejecuta expandiendo las distribuciones en funciones simetrizadas de Fourier, pertenecientes al espacio de Euler, y realizando los ajustes de los coeficientes de Fourier de la expansión, utilizando un método de cuadrados mínimos.

Continuando con los resultados obtenidos a partir de experimento DRX de APS, las tensiones inter-granulares en los granos de la fase α -Zr luego del proceso de extrusión resultaron de bajo orden de magnitud, por debajo de 60MPa. Mientras que el proceso de laminado conlleva a un

aumento significativo de las tensiones inter-granulares, alcanzando valores máximos en el rango de -350MPa a 200MPa (20% de deformación), y mostrando una fuerte dependencia con la orientación. El posterior tratamiento de autoclave efectivamente produce una relajación de tensiones, pero la dependencia de dichas tensiones con la orientación de los granos, persiste. Para el material laminado y tratado térmicamente, la tensión hidrostática tiene la condición de tracción para aquellos granos orientados con sus ejes c a lo largo de la dirección radial del tubo, mientras que presentan la condición de compresión aquellos granos orientados con su eje c según la dirección tangencial. Es importante remarcar que la dependencia no homogénea de la probabilidad de precipitación de hidruros con la orientación de los granos, no es un fenómeno homogéneo. A partir de las observaciones realizadas en este material, puede ser explicada en términos de la reducción del contenido de H en solución sólida, debido a la presencia de tensiones hidrostáticas de tracción.

Otro resultado relevante corresponde a que los granos de la fase β -Zr presentan deformaciones inter-granulares de orden de magnitud significativas tanto en el material extrudado como en el laminado. La contribución hidrostática de estas deformaciones está correlacionada con la variación del contenido de Nb en solución sólida. Se observó que aquellos granos β -Zr con las orientaciones más frecuentes, presentan deformaciones hidrostáticas mayores, lo que fue asociado a una mayor proporción de contenido de Nb en solución sólida. Al mismo tiempo, estos granos se descomponen primeramente en granos de la fase ω -Zr durante el proceso de autoclave, sugiriendo que existe una relación entre la cinética de la descomposición de los granos β -Zr y el contenido de Nb en solución sólida. Por otro lado, se relacionaron las tensiones de desvío con las tensiones inter-granulares. Para el material extrudado, dichas tensiones inter-granulares resultaron por debajo de 80MPa, mientras que para el material laminado (20%), se incrementaron en un rango de valores de -600 a 400MPa, resultando en un rango mayor que el observado para la fase α -Zr de dicho material. Este hecho se atribuyó al mayor grado de deformación presente en esta fase y su rol de concentrar las tensiones.

Para finalizar, los estudios realizados brindan valiosos aportes tanto relativos a la textura cristalográfica como respecto de las tensiones inter-granulares, para el material estudiado de la aleación Zr-2.5%Nb del tubo de presión, así como enriquecen el conocimiento en términos de los efectos en las propiedades de los materiales y su performance en servicio.

REFERENCIAS

- [1] C. Lemaignan, “Science des matériaux pour le nucléaire”, EDP Sciences, France, 2004.
- [2] “Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: CANDU Pressure Tubes”, in: IAEA TECDOC 1037, IAEA, Vienna, 1998.
- [3] R. Adamson, F. Garzarolli, C. Patterson, P. Rudling, A. Strasser, K. Coleman, “ZIRAT15 Annual Report”, Advanced Nuclear Technology International, Sweden, 2010.
- [4] R.A. Holt, N. Christodoulou and A. R. Causey, “Anisotropy of in-reactor deformation of Zr-2.5%Nb pressure tubes”, Journal of Nuclear Materials, Volume 317, Issue 2-3, 2003, pages 256-260.
- [5] R. B. Adamson, C.E. Coleman, M. Griffiths, Irradiation creep and growth of zirconium alloys: A critical review, Journal of Nuclear Materials, Volume 521, 1, 2019, Pages 167-244.
- [6] Adamson, R. B. “The Development and Performance of Zr-2.5%Nb Pressure Tubes for CANDU Reactors”, AECL Report, 11883, 1999.
- [7] G. Juárez, C. Buioli, et al., Evolución de la textura cristalina en los procesos de fabricación de combustibles y componentes internos de reactores nucleares de potencia, Ciencia e Investigación, Tomo 69 N°4, (2019) 5-32.
- [8] M.T. Jovanovic, Y.Ma., R.L. Eadie, An SEM study of B-phase decomposition during annealing of Zr-2.5%Nb Nb alloy; Journal of Nuclear Materials 244 (1997) pp.141-146.
- [9] Aldridge, S.A., Cheadle, B.A., Age hardening of Zr-2.5%Nb slowly cooled from the (a+B) phase field, Journal of Nuclear Materials 42 (1972) pp. 32-42.
- [10] M. Griffiths, J. E. Winegar, A. Buyers, The transformation Behaviour of the Beta-Phase in Zr-2.5Nb Pressure Tubes, Journal of Nuclear Materials 383 (2008) 28-33.
- [11] Proyecto de Fabricación de Componentes Estructurales Base Circonio para Reactores Nucleares de Potencia, Informe Técnico DD-ATN40MF-004, DTC-GCCN-CAE-CNEA.
- [12] H. J. Bunge, “Texture Analysis in Materials Science”, Butterworth & Co, London, 1982.
- [13] E. Tenckhoff, “Deformation mechanism, texture, and anisotropy in zirconium and zircaloy”, Special Technical Publication (STP 966), ASTM International, 1988.
- [14] F. Malamud, J. R. Santisteban, M.A.Vicente Alvarez, R. Bolmaro et al., Texture analysis with a time-of-flight neutron strain scanner, Journal of Applied Crystallography (2014), 47, 1337-1354.

- [15] M.A.Vicente Alvarez, J. R. Santisteban, G. Domizzi, J. Almer, Phase and Texture analysis of a hydride blister in a Zr-2.5%Nb tube by synchrotron X ray diffraction, *Acta Materialia* 59 (2011) 2210-2220.
- [16] M. A. Vicente-Alvarez, C. Buioli, J.R. Santisteban, P. Vizcaino, Evolution of texture and intergranular stresses of α -Zr and minority phases in Zr-2.5Nb pressure tube through synchrotron X-ray diffraction, *Acta Materialia* 271 (2024) 119802.
- [17] C. P. Buioli, M. A. Vicente-Alvarez, P. Vizcaino, Y. Chen, Study of Crystal Deformation and Inter-granular Stress in cold rolled pressure tube material using neutron diffraction, *Journal of Nuclear Materials* 605 (2025) 155595.
- [18] F. Xu, R. A. Holt, M.R. Daymond, R. B. Rogge, E. C. Oliver, Development of internal strains in textured Zircaloy-2 during uni-axial deformation, *Materials Science and Engineering A* 488 (2008) 172-185.
- [19] M. Morán, M. Vicente ÁLVAREZ, Vizcaíno, D. Brown, J. Santisteban, Dislocation density evolution in cold-rolled Zr-2.5%Nb pressure tubes under thermal treatments by energy XRD and neutron TOF diffraction peak profile analysis, *Journal of Nuclear Materials* 559 (2022) pp. 153-164.
- [20] M. A. Vicente Alvarez, J. R. Santisteban, P. Vizcaino, G.Ribarik, T. Ungar, “Quantification of dislocations densities in zirconium hydride by X-ray line profile analysis”, *Acta Materialia*, vol 117, pp 1-12, 2016.
- [21] I. C. Dragomir and T. Ungár, “Contrast factors of dislocations in the hexagonal crystal system”, *Journal of Applied Crystallography*, Vol.35, n°5, pp. 556-564, 2002.
- [22] G. Ribárik, B. Joni and T. Ungar, “The Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) Fitting Method, a Global Optimization Procedure for Microstructure Determination”, *Crystals*, vol.10, no.7, p. 623, 2020.
- [23] T. Ungar, “Strain Broadening caused by dislocations”, *Mater. Sci. Forum*, vol 278-281, no PART 1, pp. 151-156, 1998.
- [24] T. Ungar, I. Dragomir, Á. Révész and A. Borbély, “The contrast factors of dislocations in cubic crystals: The dislocation model of strain anisotropy in practice”. *J. Appl. Crystallogr*, vol. 32, no.5, pp. 992-1002, 1999.

- [25] R. A. Lebensohn and C. N. Tome, "A self consistent anisotropic approach for the simulation of plastic deformation and texture development of polycrystals: Application to Zirconium alloys", *Acta. Metall. Mater.*, vol 41, no.9, pp.2611-2624, 1993.
- [26] A.V.Flores et al., Caracterización microestructural de tubos extrudados de Zr-2.5%Nb mediante microscopía electrónica, XI IBEROMET CONAMET/ SAM 2010, Chile.
- [27] AECL, Qualification Requirements, Pressure Tube Manufacturer Qualification, CANDU COMMON, 00-31110-TD-001 Revision 0, 2006 February, Atomic Energy of Canada Limited.
- [28] K. Kapoor, D. Lahiri, C. Padmaprabu, T. Sanyal, X-ray measurement of near surface residual stress in textured cold-worked stress-relieved Zr-2.5%Nb pressure tube material, *Journal of Nuclear Materials* 303 (2002) 147–155.
- [29] Y. D. Wang, R Lin Peng, X.L. Wang, R.L. Mc Greevy, Grain-orientation-dependent residual stress and the effect of annealing in cold-rolled stainless steel, *Acta Materialia* 50, 2002, 1717-1734.
- [30] Y. D. Wang, R. Ling Peng, R.L. McGreevy, A novel method for constructing the mean field of grain-orientation-dependent residual stress, *Philosophical Magazine Letters*, 2001, Vol. 81, N°3, 153-163.
- [31] Y. D. Wang, X.L. Wang, A. D. Stoica, J. W. Richardson & Lin Peng, Determination of the stress orientation distribution function using pulsed neutron sources, *Journal of Applied Crystallography*, 2002.
- [32] M. E. Fitzpatrick and A. Lodini, Analysis of residual stress by diffraction using neutron and synchrotron radiation. CRC Press, 2003.
- [33] B.A. Cheadle, C.E. Ells, W. Evans, The development of texture in zirconium alloy tubes, *Journal of Nuclear Materials* Vol 23 Issue 2 (1967) 199-208.
- [34] A.V. Flores et al., Typical Zirconium Alloys Microstructures in Nuclear Components, *Practical Metallography*, 51 (2014) 9.
- [35] A. G. Gomez, J. Páez Ponce, M. Grosse et al., Evaluation of the delayed hydrogen cracking behavior and the hydrogen diffusion coefficient for different microstructures of the Zr-2.5%Nb alloy, *Journal of Nuclear Materials*, 587 (2023) 154725.
- [36] G. Juárez, M. A. Vicente Álvarez, J. Santisteban, J. Almer, V. Luzin, P. Vizcaíno, Global and local texture development during initial plastic deformation of cold-pilgered Zircaloy-4 tubing, *Journal of Nuclear Materials* 558 (2022) 153382.

- [37] R. Hielscher, H. Schaeben: A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm, *Journal of Applied Crystallography*, vol 41, 2008.
- [38] H. Klug, L. Alexander, “X-Ray Diffraction Procedures”; 1974, John Wiley & Sons.
- [39] Olaf Engler, Valerie Randle, “Introduction to texture analysis, Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping – Second Edition”, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, 2010.
- [40] M. A. Wall, A. J. Schwartz, L. Nguyen, A high-resolution serial sectioning specimen preparation technique for application to electron backscatter diffraction, *Ultramicroscopy*, 2001, Vol. 88, N°2, 73-83.
- [41] H. Behnken, Strain-Function Method for the Direct Evaluation of Intergranular Strains and Stresses, *Pphys. Stat. Sol. (a)* Vol 177, (2000), 401-418.
- [42] M. P. Miller, J. V. Bernier, J.-S. Park, and A. Kazimirov, Experimental measurement of lattice strain pole figures using synchrotron x rays, *Review of Scientific Instruments* 76, (2005), 113903.
- [43] M.P. Miller, J.-S. Park, P.R. Dawson, T.-S. Han, Measuring and modeling distributions of stress state in deforming Polycrystals, *Acta Materialia* 56 (2008) 3927–3939.
- [44] N. C. Popa and D. Balzar, Elastic strain and stress determination by Rietveld refinement: generalized treatment for textured polycrystals for all Laue classes, *J. Appl. Cryst.* 34, (2001) 187-195.
- [45] J.J. Kearns, Thermal expansion and Preferred Orientation in Zircaloy, WAPD TM-472, Westinghouse Electric Corp., Pittsburgh, PA, 1965.
- [46] R. W. G Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, Vol. 1 (1963) 7-83.
- [47] R. A. Holt, S. A. Aldridge, Effect of extrusion variables on crystallographic texture of Zr-2.5wt%Nb, *Journal of Nuclear Materials* 135 (1985) 246-259.
- [48] K. Linga Murty, I. Charit, Texture development and anisotropic deformation in zircalloys, *Progress in Nuclear Energy* 48 (2006) 325-359.
- [49] R.A. Holt, P. Zhao, Micro-texture of extruded Zr–2.5 Nb tubes, *Journal of Nuclear Materials*, 335 (2004) 520-528.
- [50] C. Liu et al., Texture and yielding anisotropy of Zircaloy-4 alloy cladding tube produced by cold Pilger rolling and annealing, *Materials Science & Engineering A* 719 (2018) 147-154.
- [51] J. Chen et al., *Journal of Nuclear Materials* 524 (2019) 226-238.

- [52] G.K. Dey, S. Banerjee, Decomposition of the β -phase in Zr-20%Nb, *Journal of Nuclear Materials* 125 (1984) 219-227.
- [53] R. Tewari, D. Srivastava, G.K. Dey, J.K. Chakravarty, S. Banerjee, Microstructural evolution in zirconium based alloys, *Journal of Nuclear Materials* 383 (2008) 153–171.
- [54] R. W. G Wyckoff, Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Hexagonal closest packed, hcp, structure, *Crystal Structures*, Vol 1 (1963) 7-83.
- [55] Y. S. Kim, S. S. Kim, Y. M. Cheong, K. S. Im, Determination of dislocation density and composition of β -Zr in Zr–2.5Nb pressure tubes using X-ray and TEM, *Journal of Nuclear Materials* 317 (2003) 117–129.
- [56] G.B. Grad, J.J. Pieres, A.F. Guillermet, G.J. Cuello, R.E. Mayer, J.R. Granada, Lattice parameter of the Zr-Nb bcc phase: neutron scattering study and assessment of experimental data *Zeitschrift fuer Metallkunde* vol. 86(6) (1995) 395-400,
- [57] S. Cai, M. Daymond, R.A. Holt, M.A. Ghargouri, E.C. Oliver, Evolution of interphase and intergranular stresses in Zr–2.5Nb during room temperature deformation, *Materials Science and Engineering A* 501 (2009) 166–181
- [58] R.W.L. Fong, R. Miller, H.J. Saari, S.C. Vogel Crystallographic Texture and Volume Fraction of α and β Phases in Zr-2.5Nb Pressure Tube Material During Heating and Cooling, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A (2012) 806-821.
- [59] Griffiths, M., D. Sage, R. A. Holt, y C. N. Tome. “Determination of Dislocation Densities in HCP Metals from X-Ray Diffraction Line-Broadening Analysis”. *Metallurgical and Materials Transactions A*33, (2002): 859-65.
- [60] P.A. Turner, C. N. Tome, A study of residual stresses in Zircaloy-2 with rod texture, *Acta Metall, Mater.* Vol. 42, No. 12, (1994)4143~1153.

APÉNDICE A. TEXTURA CRISTALOGRAFICA DE COMPONENTES DE ALEACIONES EN BASE ZR

La *textura cristalina* se refiere a la orientación preferencial de los granos en una muestra policristalina. Puede definirse como la fracción de monocristales orientados dentro de un policristal con respecto a un sistema de referencia dado [12, 13]. Dentro de los sólidos cristalinos, la orientación preferencial de monocristales (granos) puede darse en forma natural o debido a las características de fabricación del material. Uno de los pocos ejemplos donde los granos de un policristal se encuentran distribuidos con orientación al azar está dado por un compuesto fabricado mediante compresión de un polvo policristalino. No obstante, en la mayoría de los materiales se encuentran patrones de orientación, y más aún una propensión a determinadas orientaciones causadas en la cristalización o bien a partir de procesos termomecánicos. Dicha orientación preferencial se conoce como *textura*. La presencia de la textura en los materiales determina el comportamiento de las propiedades mecánicas tales como el módulo de Young, el coeficiente de Poisson, la tensión, fluencia, ductilidad, dureza, la permeabilidad magnética, la conductividad eléctrica y la expansión térmica (en materiales no cúbicos). Los procesos físicos que determinan cambios en la textura están dados por la deformación, la recristalización y las transformaciones de fases. La caracterización de dichos cambios muestra experimentalmente la historia de los materiales, especialmente cuando los cambios introducidos son muy específicos. Esta aplicación hace que el estudio de la textura se utilice como herramienta de diagnóstico en el control de procesos de materiales.

Con respecto a los metales de estructura *hcp*, la descripción de la distribución de orientaciones para el *polo basal* juega un papel importante respecto de la anisotropía presente en estos materiales. En muchos estudios de textura para productos semi-terminados que fueron deformados en frío en su producción, tales como cables, chapas y tubos, se encuentra que la orientación final de los planos basales (0001) es paralela a la dirección de la mayor compresión aplicada durante la deformación. Las desviaciones respecto de esta orientación preferencial, es decir, la inclinación del plano basal, presenta características diferentes dependiendo de los parámetros de red específicos del metal. A partir de esto, las texturas para las estructuras *hcp* son categorizadas en tres grupos, dependiendo de la razón c/a específica del material (Figura A1).

En el caso de chapas laminadas y en particular, para metales o aleaciones que presentan una razón c/a mayor que la del apilamiento ideal ($c/a > 1.633$), por ejemplo para el zinc y el cadmio,

la posición de los polos basales aparece inclinada entre 15° y 25° respecto de la normal de la chapa en el caso del laminado, mientras que la dirección $[10\bar{1}0]$ aparece paralela a la dirección transversal (Figura A1.a). Para aquellos metales y aleaciones cuya razón c/a sea aproximadamente igual al valor ideal ($c/a \approx 1.633$), por ejemplo para el magnesio y el cobalto, los planos basales se concentran en torno a la dirección normal mientras que las direcciones $[10\bar{1}0]$ y $[11\bar{2}0]$ de los cristales se distribuyen con igual probabilidad a lo largo de las direcciones contenidas en el plano formado por las direcciones transversal y de laminado (textura de fibra, Figura A1.b). Por último, para metales o aleaciones con la razón c/a por debajo del valor ideal ($c/a < 1.633$), por ejemplo, para el *circonio*, titanio y hafnio, la posición de los planos basales está inclinada entre 20° y 40° respecto de la dirección normal hacia la dirección transversal y los ejes $[10\bar{1}0]$ se alinean principalmente a lo largo de la dirección de laminación (Figura A1.c). No obstante, para otros mecanismos de deformación, los polos correspondientes al plano basal pueden quedar orientados en forma diferente a lo descrito. En el caso particular de la *reducción de espesor para tubos*, los polos correspondientes al plano basal se alinean en direcciones que yacen en el plano radial-tangencial, mientras que los ejes $[10\bar{1}0]$ se mantienen paralelos a la dirección axial del tubo. Dependiendo de los parámetros de la reducción, este alineamiento puede ocurrir preferentemente en la dirección radial, en la dirección tangencial o en posiciones intermedias [12, 13].

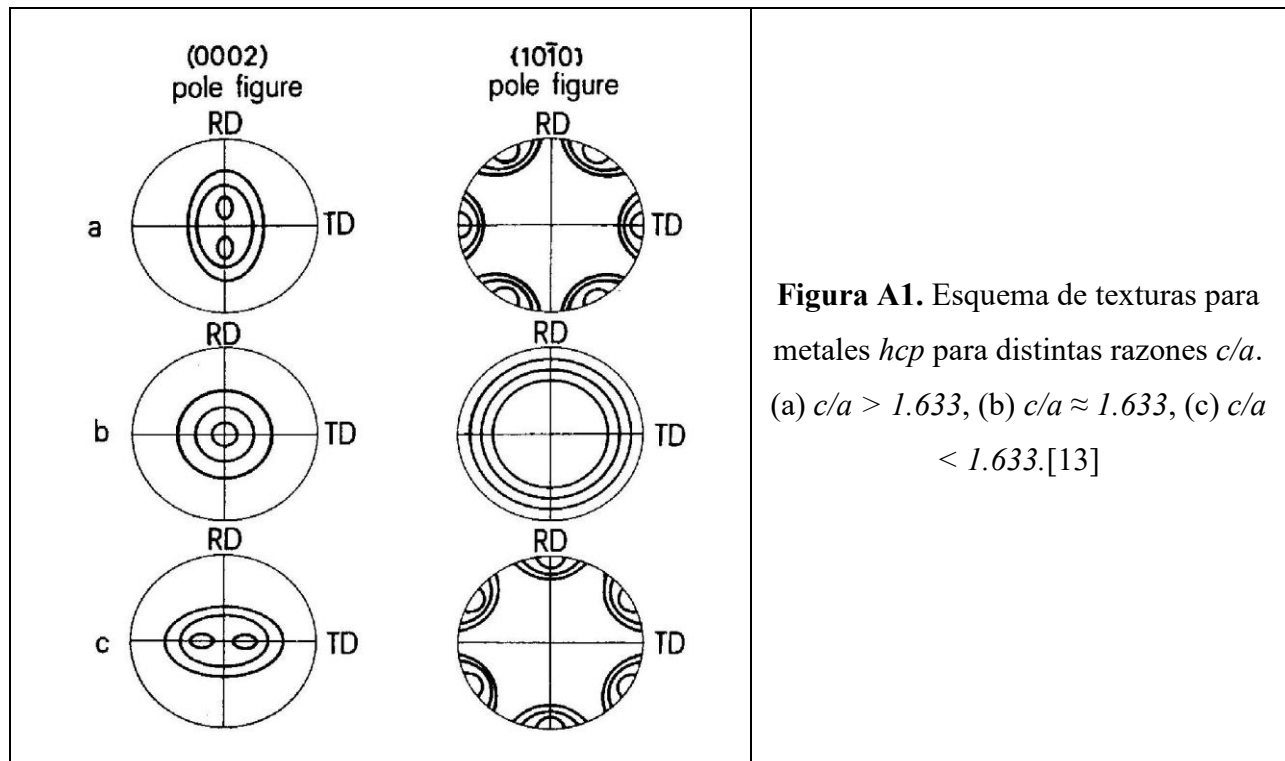


Figura A1. Esquema de texturas para metales *hcp* para distintas razones c/a .
(a) $c/a > 1.633$, (b) $c/a \approx 1.633$, (c) $c/a < 1.633$. [13]

El proceso de reducción del espesor de un tubo es un mecanismo de deformación complicado con una condición de tensión-compresión triaxial que puede variar de acuerdo con las diferentes técnicas de fabricación. Una característica del proceso de deformación es que la reducción de la sección normal a la dirección axial del tubo (R_A), puede lograrse mediante una reducción del espesor de la pared del tubo, R_W , mediante una reducción del diámetro, R_D , o a partir de una combinación de ambos parámetros. Las componentes principales de la deformación están dadas por los cambios en el espesor de pared y en el diámetro del tubo. Estos cambios se verán reflejados además en cambios en la extensión axial del tubo.

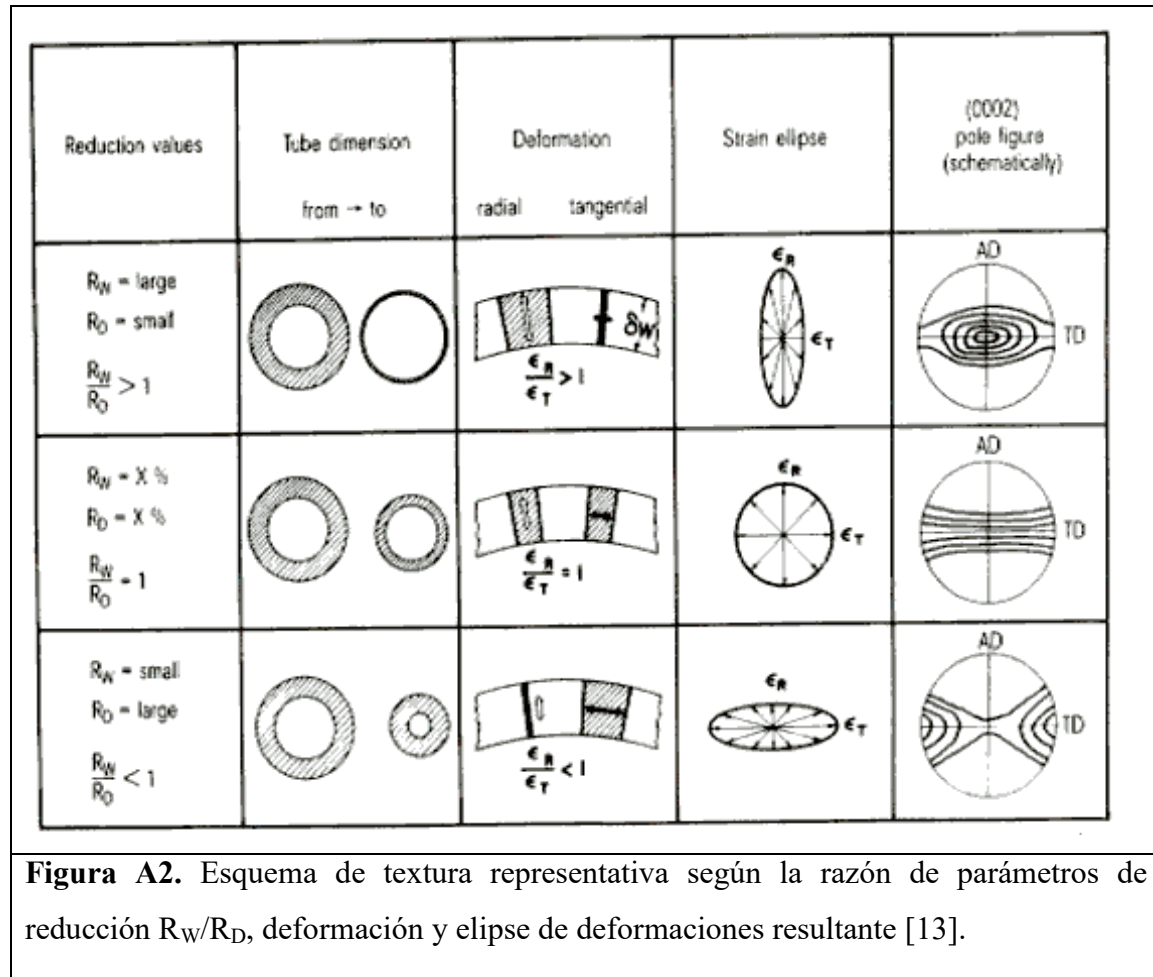
En el proceso de laminación de tubos, el material es comprimido en la dirección radial entre los rodillos y el mandril, y en la dirección tangencial por las secciones cónicas de los rodillos (laminadora de origen alemán). La compresión radial y tangencial puede variar de acuerdo con las reducciones del espesor de pared y el diámetro que se buscan lograr. Si prevalece la reducción en el espesor de pared, la compresión en la dirección radial será más importante. Si prevalece la reducción en el diámetro, la compresión en la dirección tangencial será la preponderante.

Investigaciones sistemáticas sobre la influencia de los parámetros de reducción en el desarrollo de la textura para tubos de Zircaloy (R_A , R_W y R_D), han determinado que el factor de control para la textura está dado por la razón entre el espesor de pared y la reducción de diámetro (R_W/R_D). Se presentan tres ejemplos extremos con diferentes cocientes (R_W/R_D), donde se muestran las deformaciones de compresión primarias, la elipse resultante de deformación, y la textura final resultante a través de la figura de polos del pico (0002) (Figura A2). Para estos tres casos, se asume que el material originalmente presentaba una distribución de orientaciones al azar, previa al proceso de deformación.

Para aquellos tubos deformados a partir de un tubo con un mayor espesor de pared y una menor reducción de diámetro ($R_W/R_D > 1$, primera fila en Figura A2), la compresión es preponderante en la dirección radial, mientras que la compresión en la dirección tangencial es comparativamente pequeña. Debido a que los polos basales se alinean en primera instancia paralelos a la dirección de compresión efectiva, la elipse de deformación resultante lleva a una figura de polos (0002) con los polos basales orientados preferencialmente hacia la dirección radial. En el caso en que la reducción de pared sea aproximadamente igual a la reducción de diámetro ($R_W/R_D \approx 1$, segunda fila en Figura A2), es decir, las tensiones de deformación tienen igual magnitud en las direcciones radial y tangencial, la elipse de deformación se convierte en un círculo. Como resultado de esto se presenta una textura de fibra con una distribución al azar de polos basales en el plano radial-tangencial. En el caso de tubos deformados levemente en su espesor de pared y con una reducción importante de diámetro ($R_W/R_D < 1$, tercera fila en Figura A2), la compresión prevalece en la dirección tangencial. En comparación con el primer caso, la dirección principal de deformación y en consecuencia la elipse resultante de tensiones, se encuentran rotadas en 90° , y en la figura de polos (0002), los polos basales se alinean en la dirección tangencial.

Para concluir, de acuerdo con el cociente entre la reducción del espesor de pared y la reducción del diámetro para tubos de Zircaloy, se encuentran *posiciones finales estables* muy distintas para los *polos basales* presentes en el material. Para tubos deformados en mayor medida en su espesor de pared más que en su reducción de diámetro ($R_W/R_D > 1$) se presenta una textura con la normal al plano basal primeramente alineada con la dirección radial, con una inclinación de $\pm 20^\circ$ a 40° respecto de la dirección tangencial. Si la reducción de pared es comparable a la reducción de diámetro ($R_W/R_D = 1$), se obtiene una textura de fibra con polos basales orientados en forma

aleatoria en el plano radial-tangencial. En el caso de tubos deformados en menor medida en su espesor de pared respecto de una mayor reducción de diámetro ($R_W/R_D < 1$), esto conlleva a una textura con los polos basales primeramente alineados paralelamente a la dirección tangencial [12, 13].



APÉNDICE B. INTRODUCCION DE CONCEPTOS DE DEFORMACION

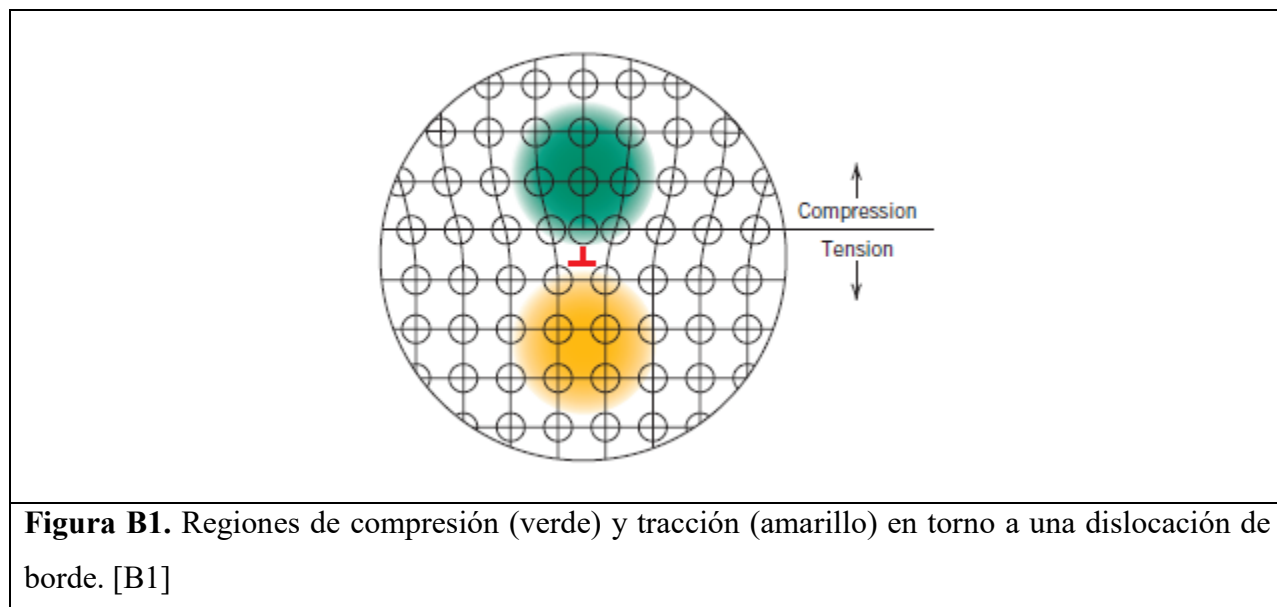
B.1. Deformación plástica a escala microscópica [B1]

La deformación plástica a escala microscópica se debe al movimiento neto de un gran número de átomos en respuesta a una tensión aplicada. Durante ese proceso los enlaces deben ser rotos y formados de nuevo. En los sólidos cristalinos la deformación plástica involucra el movimiento de dislocaciones (defectos lineales). El proceso mediante el cual se produce la deformación plástica por el movimiento de dislocaciones se denomina deslizamiento; el plano a lo largo del cual se mueve la dislocación se denomina plano de deslizamiento. La deformación plástica macroscópica corresponde a la deformación permanente que resulta de movimiento de dislocaciones, o sea del deslizamiento, en respuesta a una tensión de corte aplicada.

Cuando los metales son deformados plásticamente, una fracción de la energía de deformación (aproximadamente 5%) es retenida internamente y el resto es disipado en forma de calor. La mayor proporción de esta energía almacenada lo es en forma de energía de deformación asociada a las dislocaciones. Debido a las distorsiones de la red de átomos alrededor de las líneas de dislocaciones, se producen deformaciones de la red de compresión, tracción y de cizalladura sobre los átomos vecinos. Por ejemplo para una dislocación de borde, los átomos por encima de la línea de la dislocación y los adyacentes a ella son comprimidos. Como resultado estos átomos experimentan una deformación de compresión relativa a los átomos posicionados en el cristal perfecto. Mientras que directamente debajo del semiplano adicional los átomos experimentan una deformación de tracción (Figura B1). En la vecindad de las dislocaciones de borde también existe una deformación de cizalladura. En el caso de una dislocación helicoidal, las deformaciones en la red son puramente de cizalladura. Estas distorsiones de la red pueden ser consideradas como campos de deformaciones que irradian a partir de la línea de la dislocación. Las deformaciones se extienden en los átomos vecinos, y su magnitud disminuye con la distancia radial a la línea de la dislocación. Los campos de deformaciones que rodean a las dislocaciones interactúan unos con otros de tal manera que sobre cada dislocación se ejerce una fuerza que corresponde al efecto combinado de todas las otras dislocaciones presentes.

Durante la deformación plástica, el número de dislocaciones aumenta en gran proporción. En metales muy deformados puede llegar a valores de 10^{10} mm^{-2} . Los bordes de grano así como los defectos internos e irregularidades superficiales actúan como concentradores de tensiones,

facilitando así la formación de dislocaciones durante la deformación. Las dislocaciones existentes también pueden multiplicarse.



B.2. Sistemas de deslizamiento

El movimiento de dislocaciones sobre planos cristalográficos y en direcciones cristalográficas específicas para una dada estructura cristalina, está determinado preponderantemente por los planos de mayor densidad planar y direcciones más compactas o de mayor densidad lineal. Dichos planos y direcciones más favorables para el movimiento de dislocaciones conforman los sistemas de deslizamiento.

Los sistemas de deslizamiento para la estructura hexagonal compacta, (caso particular de interés de nuestro estudio, tal como la fase α -Zr) se presentan en la Tabla B1. La anisotropía de la celda hexagonal determina que los sistemas de deslizamiento con posibilidades de activarse sean pocos por lo que en general se trata de materiales frágiles (o menos dúctiles) con respecto a aquellos con estructuras FCC o BCC.

Tabla B1. Sistemas de deslizamiento de la estructura hexagonal compacta

Plano de deslizamiento	Dirección de deslizamiento	Multiplicidad
{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
{10 $\bar{1}$ 0}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
{10 $\bar{1}$ 1}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

B.3. Deslizamiento en monocristales

Consideremos el estudio del deslizamiento en monocristales para luego extenderlo al caso de materiales policristalinos, los que corresponden a nuestro interés de estudio. Anteriormente mencionamos que las dislocaciones de borde, de hélice y mixtas se mueven en respuesta a un esfuerzo de corte a lo largo de un plano de deslizamiento y en una dirección de deslizamiento. Aun cuando el esfuerzo aplicado sea puramente de tracción o compresión, existen componentes de cizalladura con excepción de las direcciones paralelas o perpendiculares a la dirección de la tensión. Estas se denominan **tensiones de corte resueltas** y sus magnitudes dependen no solo de la tensión aplicada, sino también de la orientación del plano y de la dirección de deslizamiento en este plano. Sea ϕ el ángulo entre la normal al plano de deslizamiento y la dirección de la fuerza aplicada, y sea λ el ángulo entre la dirección de deslizamiento y la dirección de la tensión aplicada (Figura B2), se presenta la formulación de la tensión de corte resuelta en la Ec (B1) donde σ corresponde a la tensión externa aplicada.

$$\tau_R = \sigma \cos\phi \cos\lambda \quad (B1)$$

En general la suma de los ángulos ϕ y λ es distinto de 90° , ya que el eje de tracción, la normal al plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento no están necesariamente en el mismo plano.

En respuesta a un esfuerzo de tracción o compresión, el deslizamiento en un monocristal comienza en un sistema orientado de la forma más favorable cuando la tensión de corte resuelta alcanza un valor crítico, denominada **tensión de corte resuelta crítica** (τ_{crss}), la cual representa la cizalladura mínima que se requiere para iniciar el deslizamiento, y es una propiedad del material que determina el comienzo de la deformación plástica. El monocristal se deforma plásticamente

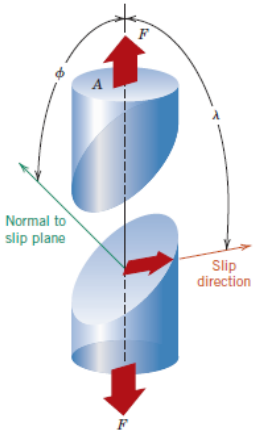
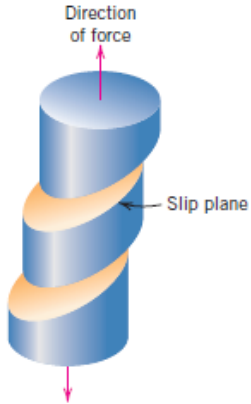
cuando $\tau_{R(m\acute{a}x)} = \sigma(\cos\phi \cos\lambda)_{m\acute{a}x} = \tau_{crss}$ y la magnitud de la tensi3n aplicada para comenzar la fluencia (o sea el l3mite el3stico σ_y) se presenta en la Ec. (B2).

$$\sigma_y = \frac{\tau_{crss}}{(\cos\phi \cos\lambda)_{max}} \quad (B2)$$

La tensi3n m3nima necesaria para producir la fluencia en un monocristal ocurre cuando $\phi=\lambda=45^\circ$, de manera que $\sigma_y=2 \tau_{crss}$.

En el caso de una probeta monocristalina sometida a un esfuerzo de tracci3n, la deformaci3n se dar3 en un gran n3mero de planos y direcciones equivalentes (paralelos) que son los sistemas m3s favorablemente orientados a lo largo de la longitud de la probeta (Figura B3). Esta deformaci3n por deslizamiento forma peque1os escalones en la superficie de la probeta (paralelos) y cada escal3n es el resultado del movimiento de un gran n3mero de dislocaciones a lo largo del mismo plano de deslizamiento. A medida que el monocristal se elonga, el n3mero de l3neas de deslizamiento aumenta as3 como tambi3n se incrementa la altura del escal3n.

En el caso particular de los cristales con estructura hexagonal compacta (pocos sistemas de deslizamiento), el sistema de deslizamiento orientado de la forma m3s favorable es aquel en que la tensi3n es paralela al plano de deslizamiento ($\lambda=90^\circ$), o perpendicular a la direcci3n de deslizamiento ($\phi=90^\circ$), donde la tensi3n de corte resuelta ser3 nula. Para dichas orientaciones extremas el cristal normalmente se rompe antes de deformarse pl3sticamente.

	
Figura B2. Esquema de relaciones geom3tricas entre planos y direcciones de deslizamiento para c3lculo de tensi3n de corte resuelta en monocristal con esfuerzo de tracci3n aplicado [B1].	Figura B3. Esquema de deslizamiento macrosc3pico en monocristal.

B.4. Deformación plástica en materiales policristalinos

Debido a las diversas orientaciones cristalográficas posibles de los granos en un policristal, los planos y las direcciones del deslizamiento para producir la deformación varían de un grano a otro. En cada grano, el movimiento de dislocaciones tiene lugar en el sistema de deslizamiento que este orientado en forma más favorable.

La deformación plástica de una probeta policristalina corresponde a una distorsión comparable de los granos individuales por medio del deslizamiento. Durante la deformación la coherencia se mantiene a lo largo de los bordes de grano. Por lo tanto, cada grano individual está parcialmente constreñido a la nueva forma que puede tomar debido a la presencia de los granos vecinos. Como consecuencia, los metales policristalinos tienen mayor resistencia que los monocristales correspondientes, lo que implica que es mayor la tensión necesaria para iniciar el deslizamiento, así como el correspondiente límite elástico.

Además del deslizamiento, la deformación plástica en algunos materiales metálicos puede ocurrir mediante la formación de maclas (proceso de maclado). Es decir, una fuerza de corte puede producir desplazamientos atómicos de manera que a un lado del plano de maclado los átomos estén ubicados como imágenes especulares respecto de las posiciones originales de los átomos ubicados del otro lado. La magnitud del desplazamiento de los átomos dentro de la región maclada es proporcional a la distancia al plano de maclado. Además, el maclado ocurre en planos y direcciones específicas dependientes de la estructura cristalina (Figura B4).

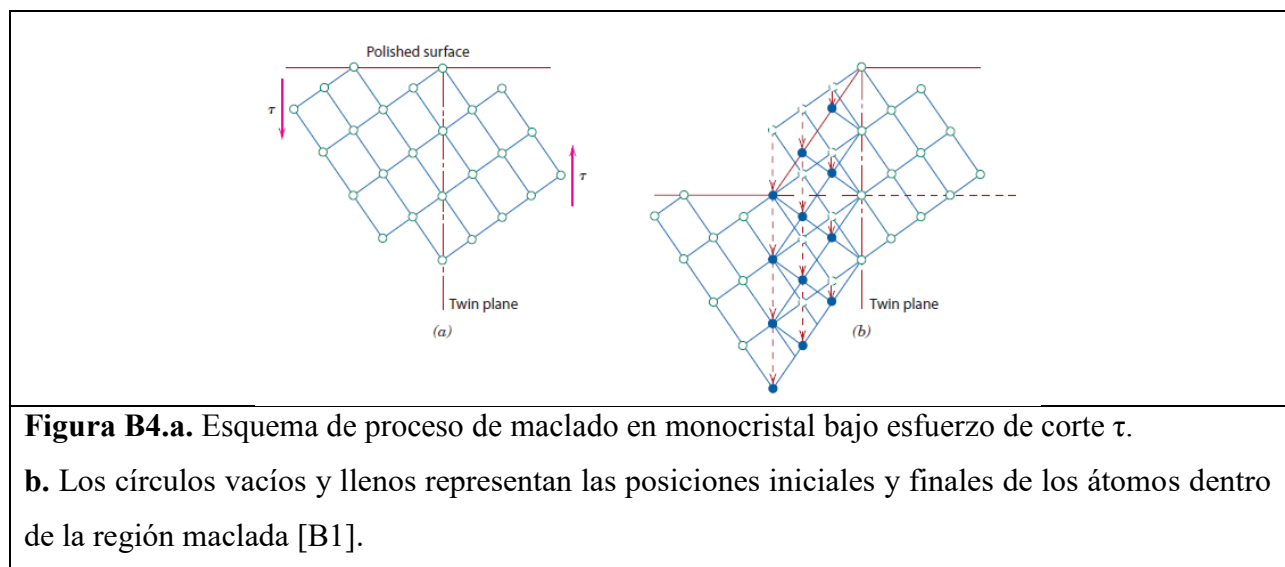
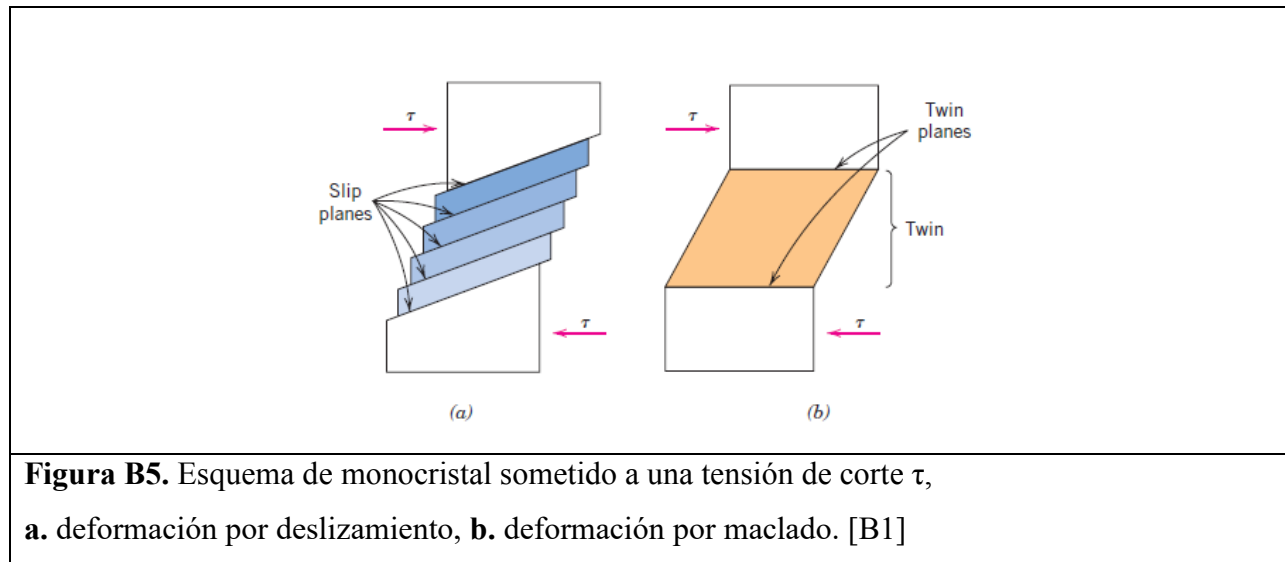


Figura B4.a. Esquema de proceso de maclado en monocristal bajo esfuerzo de corte τ .

b. Los círculos vacíos y llenos representan las posiciones iniciales y finales de los átomos dentro de la región maclada [B1].

Las deformaciones producidas por deslizamiento y maclado, son procesos distinguibles (Figura B5.a y b, respectivamente). En el caso del maclado, la deformación de corte es homogénea, mientras que en el deslizamiento se produce el escalonado en la dirección de los planos de deslizamiento. A su vez, la formación de una macla implica una reorientación cristalográfica a través del plano de maclado, mientras que en el deslizamiento, la orientación cristalina del monocristal (o grano) por encima y debajo de los escalones de deslizamiento permanece invariante. Además, la magnitud del deslizamiento es un múltiplo de la distancia entre átomos, mientras que en el maclado el desplazamiento atómico es menor que la separación interatómica.



El maclado mecánico ocurre preferentemente en metales con estructuras HCP y BCC, a temperaturas bajas y altas velocidades de aplicación de la carga, condiciones en las cuales el proceso de deslizamiento está restringido (pocos sistemas de deslizamiento con posibilidad de activarse). La cantidad global de material deformado plásticamente mediante el maclado es menor al resultante por deslizamiento, sin embargo el maclado puede colocar nuevos sistemas de deslizamiento en orientaciones favorables con respecto al eje de tracción de tal manera de dar lugar nuevamente al proceso de deslizamiento.

Referencias

[B1] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G.. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (7ª ed.) (2007), Reverté.

APÉNDICE C. MECANISMOS DE DEFORMACION EN EL CASO PARITUCLAR DEL ZR

En el caso de los materiales HCP, el estudio de la deformación plástica conlleva al estudio de los sistemas de deslizamiento preponderantes en esta estructura. Estos dependen de la relación $\langle c \rangle / \langle a \rangle$, que el caso de la fase α -Zr corresponde a un valor de 1,593, el cual es menor a la relación ideal de apilamiento en el modelo de esferas rígidas ($\langle c \rangle / \langle a \rangle_{\text{ideal}} = 1,633$). En el caso particular de bajas temperaturas ($< 500^\circ\text{C}$) en las que se realizan los procesos de producción de los tubos se observa la activación de los sistemas de deslizamiento basal y prismáticos de primer orden mientras que en las regiones con alta concentración de tensiones como los bordes de grano se observa deslizamiento del sistema piramidal (Figura C1) [7].

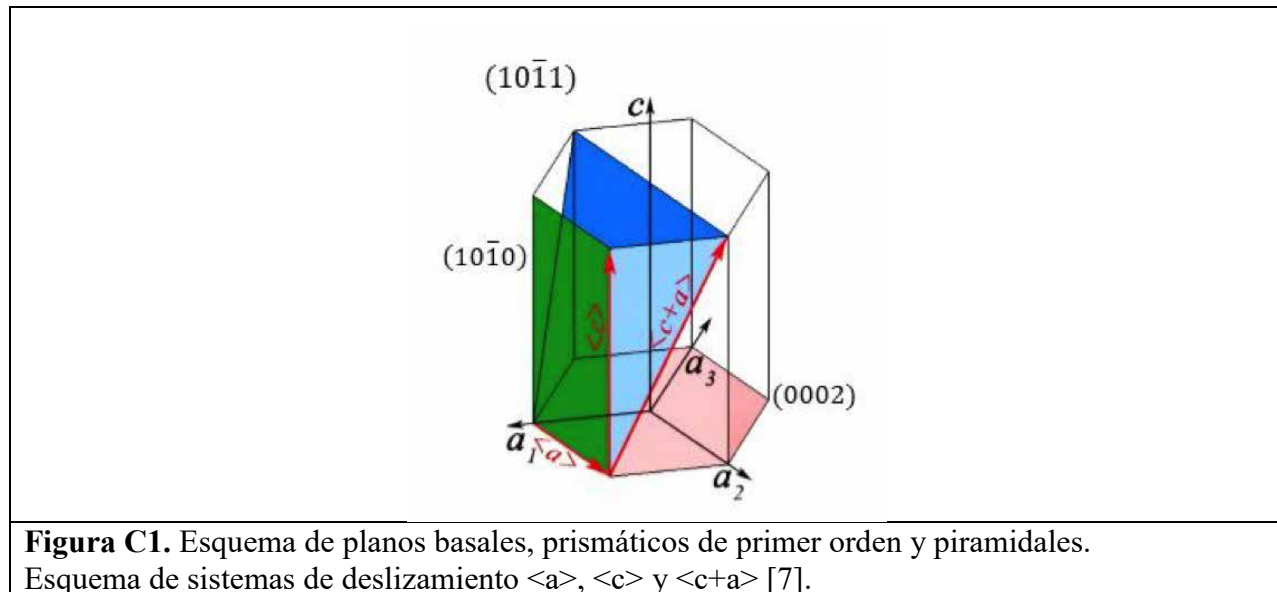


Figura C1. Esquema de planos basales, prismáticos de primer orden y piramidales. Esquema de sistemas de deslizamiento $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ y $\langle c+a \rangle$ [7].

A su vez, en el caso de los metales hcp el sistema de deformación por maclado representa una de las fuentes más importantes de orientación preferencial de los cristales dentro de un policristal, que forman la microestructura de una aleación. Dicho fenómeno definido como textura cristalográfica determina una marcada anisotropía en las propiedades mecánicas del componente [7, 12, 13].

A continuación, se presenta en la Figura C2 un esquema extraído de la publicación de K. Linga Murty [48], basada en los artículos de autores clásicos como Tenckhoff [13], donde se esquematizan los principales mecanismos de deformación para la fase α -Zr.

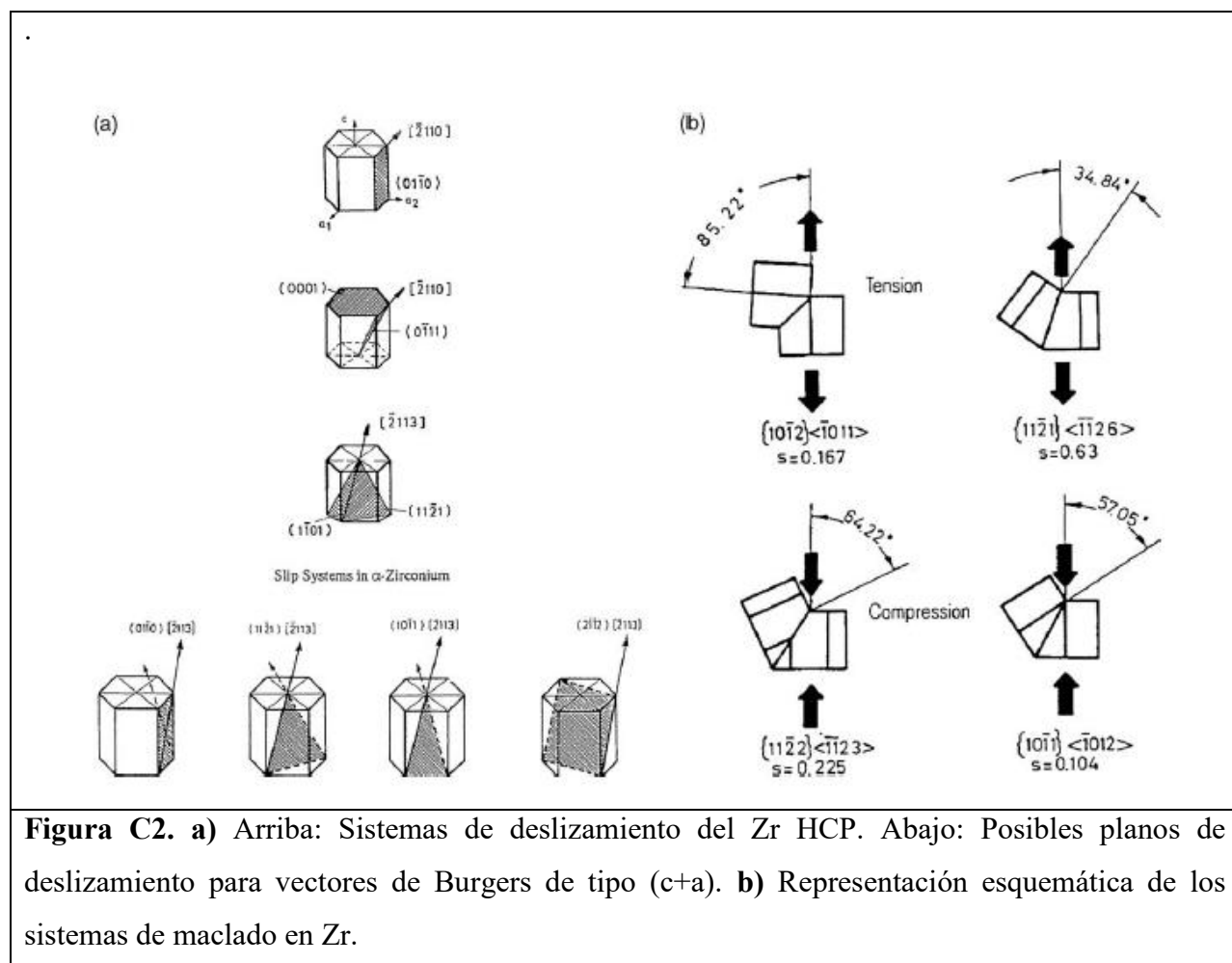


Figura C2. a) Arriba: Sistemas de deslizamiento del Zr HCP. Abajo: Posibles planos de deslizamiento para vectores de Burgers de tipo $\langle c+a \rangle$. b) Representación esquemática de los sistemas de maclado en Zr.

En el Zr, el sistema de deslizamiento prismático es dominante, $\langle 1-210 \rangle \{10-10\}$. Mientras que el deslizamiento en planos basales es raramente observado, el trabajado mecánico en frío pareciera endurecer los planos prismáticos dando lugar a la deformación en sistemas de deslizamiento secundarios tal como el basal, $\langle 1-210 \rangle \{0002\}$. En material recristalizado, el mecanismo dominante es el sistema prismático. Para explicar la gran ductilidad del Zr, otros mecanismos deben estar presentes como el deslizamiento piramidal con vectores de Burgers de tipo $\langle c+a \rangle$. Deslizamiento en los planos piramidales de primer, $\{10-11\}$, $\{11-21\}$, y segundo orden, $\{11-22\}$, en la dirección $\langle c+a \rangle \langle 11-23 \rangle$ fue observado a altas temperaturas. También es posible tener vectores de Burgers $\langle c+a \rangle$ en deslizamientos prismáticos, tal como se presenta en la Figura C2.

Los mecanismos de maclado también tienen un rol importante en la deformación de los metales HCP. Los factores que pueden influenciar los mecanismos de maclado son la razón c/a , las densidades de empaquetamiento, los espaciados inter-planares y las energías de fallas de

apilamiento. Los mecanismos de maclado disponibles en aleaciones de Zr dependen del tipo de carga aplicada, ya que modos diferentes pueden ser activados según el tipo de tensión resultante, si se trata de un estado de compresión o de tracción. En una situación de tracción a lo largo del eje c del hexágono, el modo de maclado activado es $\langle -1011 \rangle \{10-12\}$ y menos comúnmente el $\langle -1-126 \rangle \{11-21\}$. En la situación de compresión, los mecanismos activados son $\langle -1-123 \rangle \{11-22\}$ y $\langle -1012 \rangle \{10-11\}$. Este último se encuentra presente a altas temperaturas.

APÉNDICE D. TENSOR DE TENSIONES Y DEFORMACIONES: LEY DE HOOKE

La Ley de Hooke establece que dentro del rango elástico de un material, la deformación (en inglés, Strain) es proporcional a la tensión aplicada (en inglés, Stress). En su forma generalizada, se extiende para incluir las relaciones tensoriales entre tensiones y deformaciones en materiales tridimensionales. La Ley de Hooke generalizada se presentó en la Ec (5) del cuerpo principal de la tesis. Se escribe aquí nuevamente, con notación compacta, para simplicidad del apéndice.

En un sólido elástico lineal, la relación entre el tensor de tensiones σ_{ij} y el tensor de deformaciones ε_{kl} se presenta a continuación:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (D1)$$

donde σ_{ij} son las componentes del tensor de tensiones, ε_{kl} son las componentes del tensor de deformaciones y C_{ijkl} corresponden a las constantes elásticas del material (tensor de 4to orden). El número de términos independientes en C_{ijkl} depende de la simetría presente en el material. En materiales isótropos son utilizadas dos constantes independientes, en general el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (ν). En materiales anisótropos C_{ijkl} presenta más constantes independientes.

D.1. Relación para materiales Isótropos

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + 2 \mu \varepsilon_{ij} \quad (D2)$$

donde λ es la constante de Lamé y μ el módulo de corte, δ_{ij} es la delta de Kronecker (igual a 1 si $i = j$ y 0 si $i \neq j$) y ε_{kk} es la deformación volumétrica (traza del tensor de deformaciones) [D1].

D.2. Materiales con estructura hexagonal

En los materiales con estructura hexagonal las propiedades elásticas se caracterizan por la anisotropía inherente al sistema cristalino. La reducción de la cantidad de constantes elásticas necesarias independientes es determinada por la simetría hexagonal. En este caso, la cantidad de constantes independientes se pueden reducir a 5 elementos (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} y C_{44}), y la relación entre el tensor de tensiones y deformaciones puede escribirse mediante la notación de Voigt tal como se muestra a continuación [D2-D3].

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \bullet & \bullet & \bullet \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & \bullet & \bullet & \bullet \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & C_{44} & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & C_{44} & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix}$$

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$$

$$\gamma_4=2\varepsilon_4, \gamma_5=2\varepsilon_5 \text{ y } \gamma_6=2\varepsilon_6.$$

En la notación de Voigt los tensores de tensiones y deformaciones se escriben formalmente con un solo subíndice, tomando la apariencia de vectores y el tensor de 4to orden de constantes elásticas se escribe con dos subíndices, es decir, formalmente como un tensor de segundo orden. Dado un sistema de coordenadas cartesianas xyz, los cambios de índices pueden representarse de la siguiente manera; para los elementos diagonales del tensor los subíndices xx, yy, zz pueden reemplazarse por los índices 1, 2, 3, en ese orden respectivamente, mientras que para los elementos de corte los subíndices zy/yz, xz/zx, xy/yx pueden reemplazarse por los índices 4, 5 y 6, respectivamente en ese orden. Las componentes del tensor que se indican con un punto presentan valor nulo.

Cabe aclarar que las tensiones son elementos de un tensor de 2do orden, siendo definidas por una intensidad y dos direcciones correspondientes a la dirección de la fuerza y la de la normal al plano sobre la cual actúa.

Por completitud se muestra la relación inversa, donde se presentan las componentes de la matriz de compliancia (S), para el caso de la simetría hexagonal, utilizando la misma representación y la notación de Voigt.

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \bullet & \bullet & \bullet \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & \bullet & \bullet & \bullet \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & S_{44} & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & S_{44} & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}$$

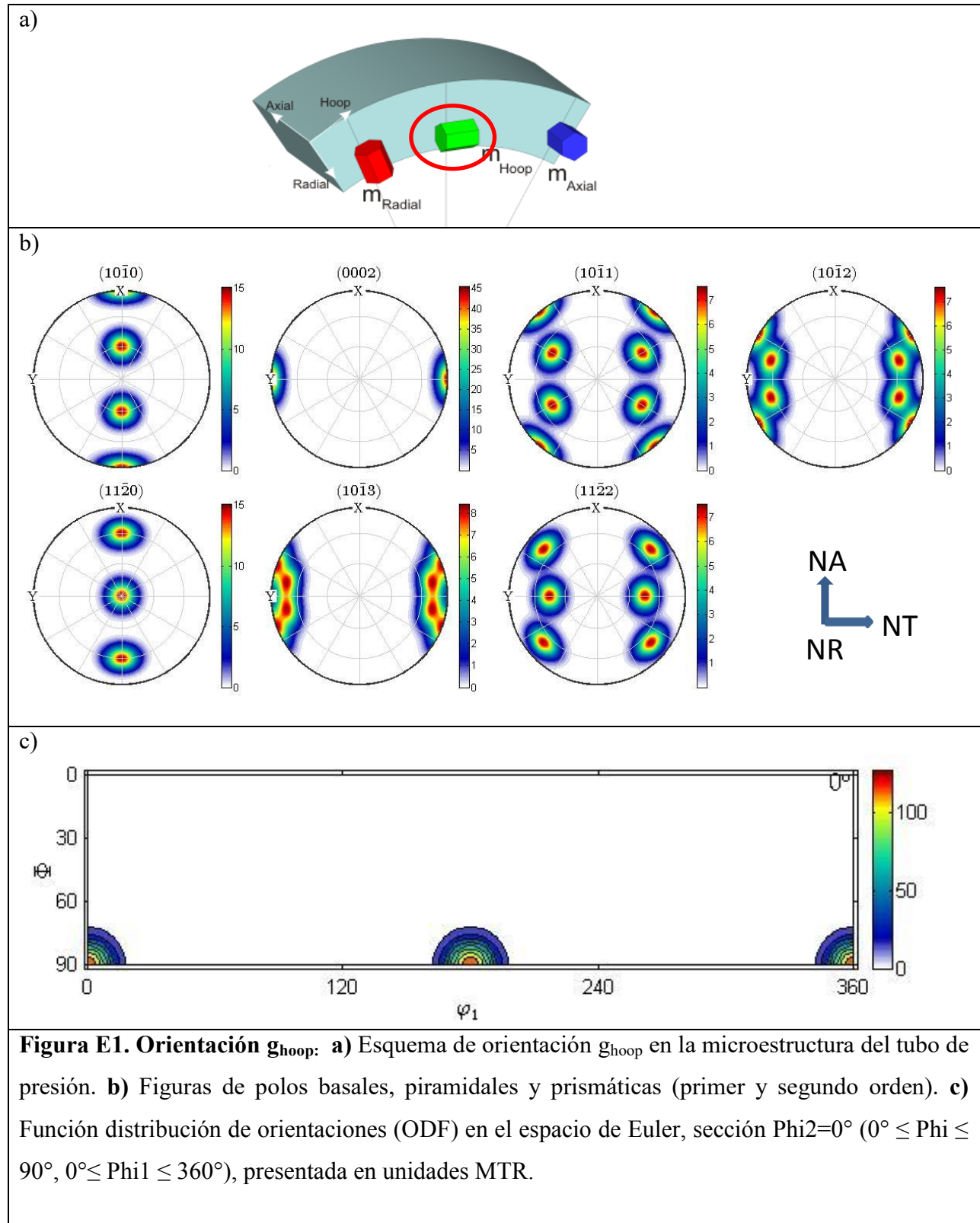
$$S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$$

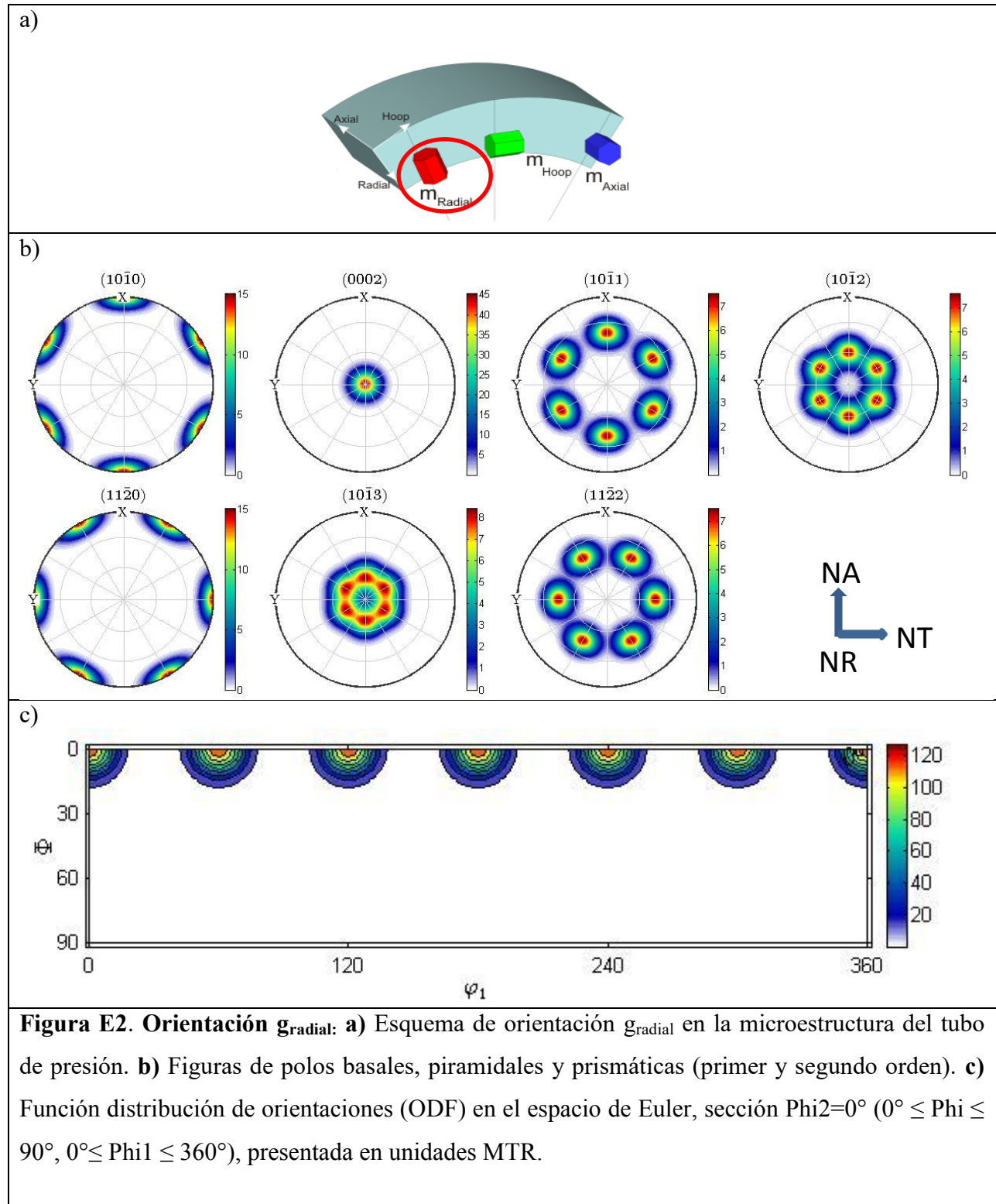
Referencias

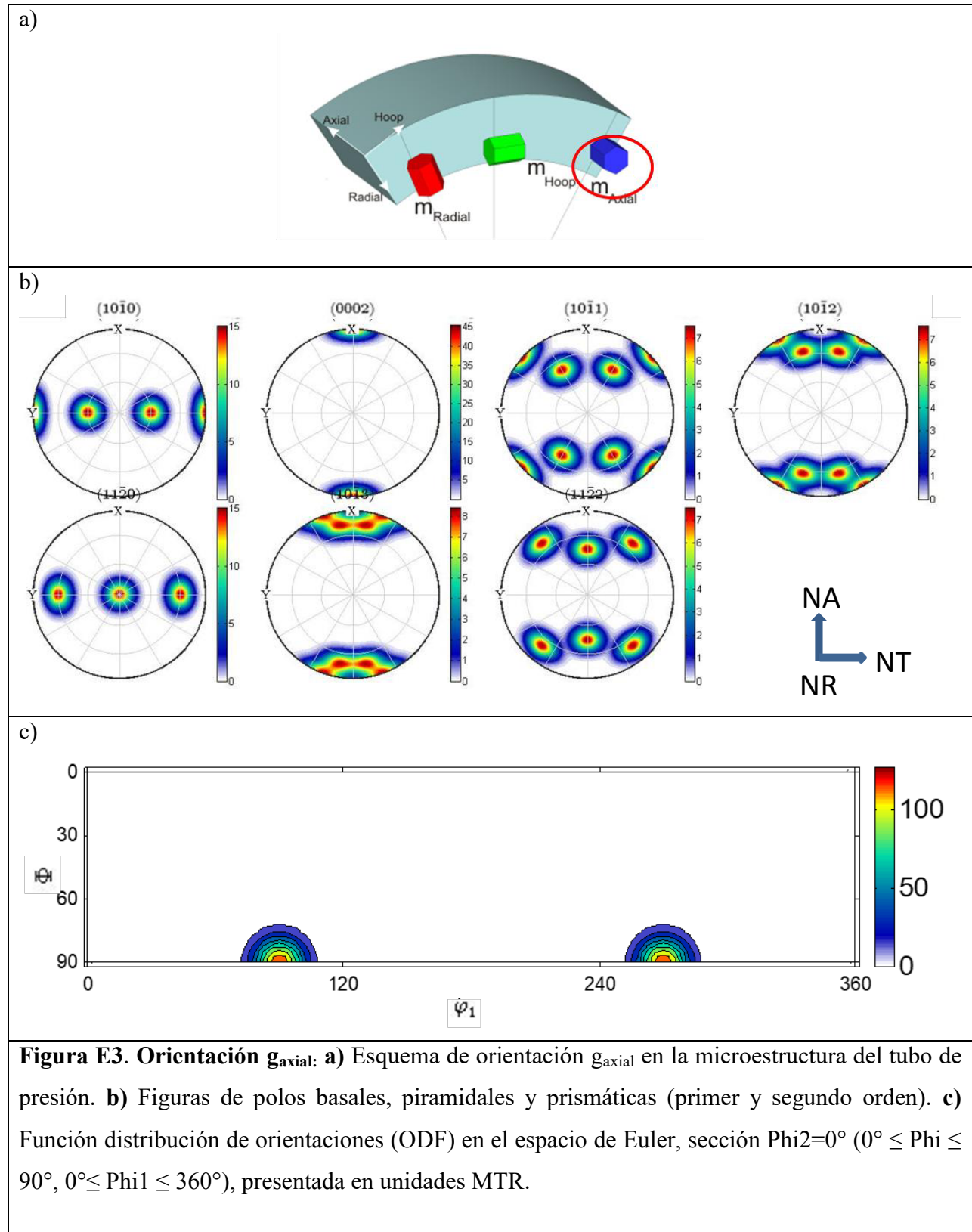
- [D1] Timoshenko, S. P., Goodier, J. N. (1970). *Theory of Elasticity* (3rd ed.) McGraw-Hill, 1970.
- [D2] Schmid, E., and Boas, W., *Plasticity of Crystals*. F.A. Hughes & Co. Ltd., 1950.
- [D3] D. Tromans, *Elastic Anisotropy of HCP Metal Crystals and Polycrystals*, *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences (IJRRAS)*, Vol. 6, No. 4, 2011, pp. 462–483.

APÉNDICE E. FUNCIONES DISTRIBUCION DE ORIENTACIONES DE COMPONENTES UNIMODALES DE LA TEXTURA

Mediante la utilización del código MatLab, utilizando la herramienta MText Toolbox 4.3.1, se generaron las funciones ODF unimodales. Cada función unimodal proviene de una única orientación de los cristales dentro del material. A partir de este procedimiento, se pueden caracterizar las orientaciones con mayor probabilidad de ocurrencia dentro de la fase α -Zr del material de tubo de presión definidas como g_{hoop} , g_{radial} y g_{axial} (ordenadas según su probabilidad de ocurrencia). Para cada una de estas orientaciones, se generaron los cortes $\Phi_2=0^\circ$ de la función ODF ($0^\circ \leq \Phi \leq 90^\circ$, $0^\circ \leq \Phi_1 \leq 360^\circ$), así como las figuras de polos (1,0,-1,0), (0,0,0,2), (1,0,-1,1), (1,0,-1,2), (1,1,-2,0), (1,0,-1,3), (1,1,-2,2), presentadas en las Figuras E1, E2 y E3 respectivamente. Las figuras de polos calculadas a partir de la ODF dan lugar al estudio de las subestructuras de polos dentro de cada figura, estudiando sus multiplicidades y su posición dentro de las mismas. A partir de ello, se puede discriminar entre contribuciones independientes de la textura para figuras experimentales medidas y contribuciones provenientes de más de una contribución unimodal.







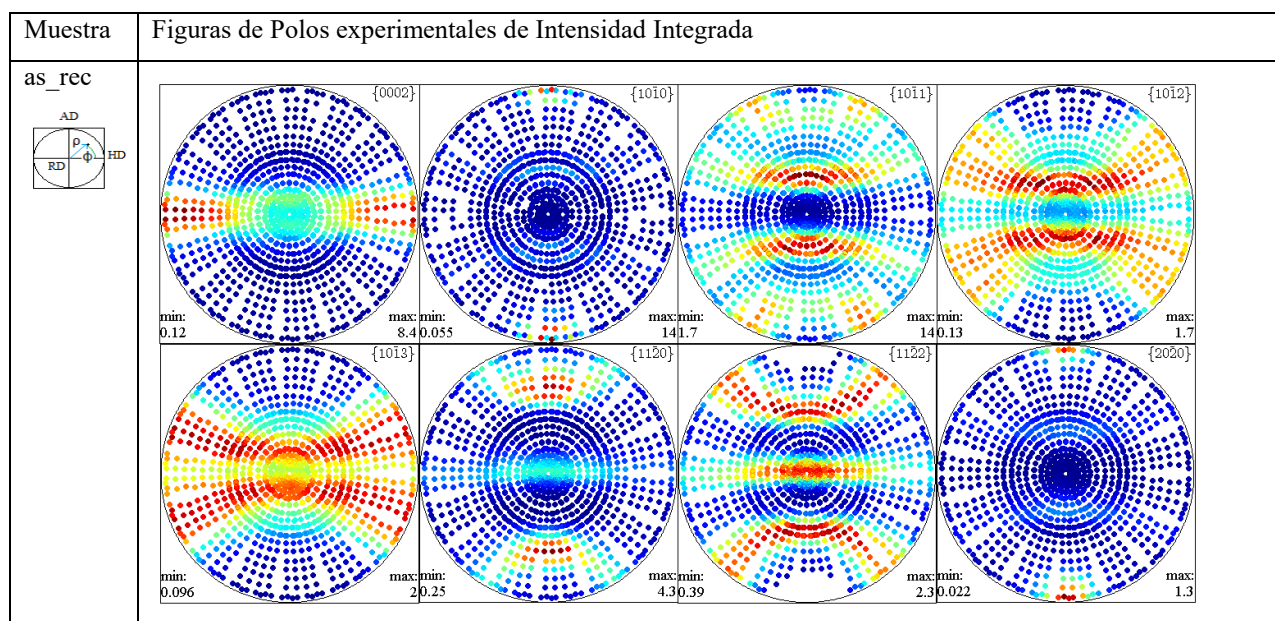
APÉNDICE F. RESULTADOS COMPLETOS DE EXPERIMENTO DE DIFRACCION DE NEUTRONES

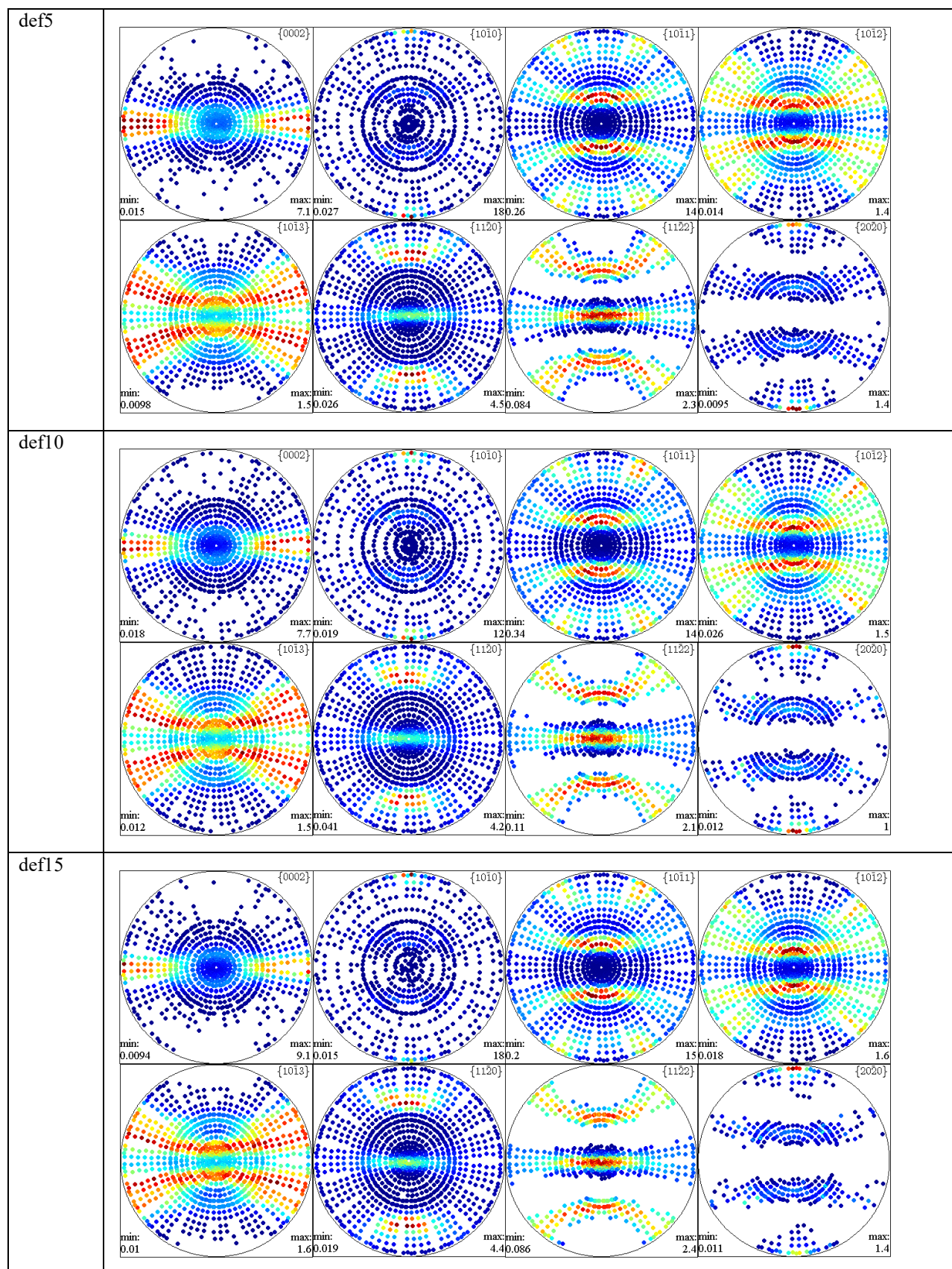
F.1. Figuras completas de textura cristalográfica

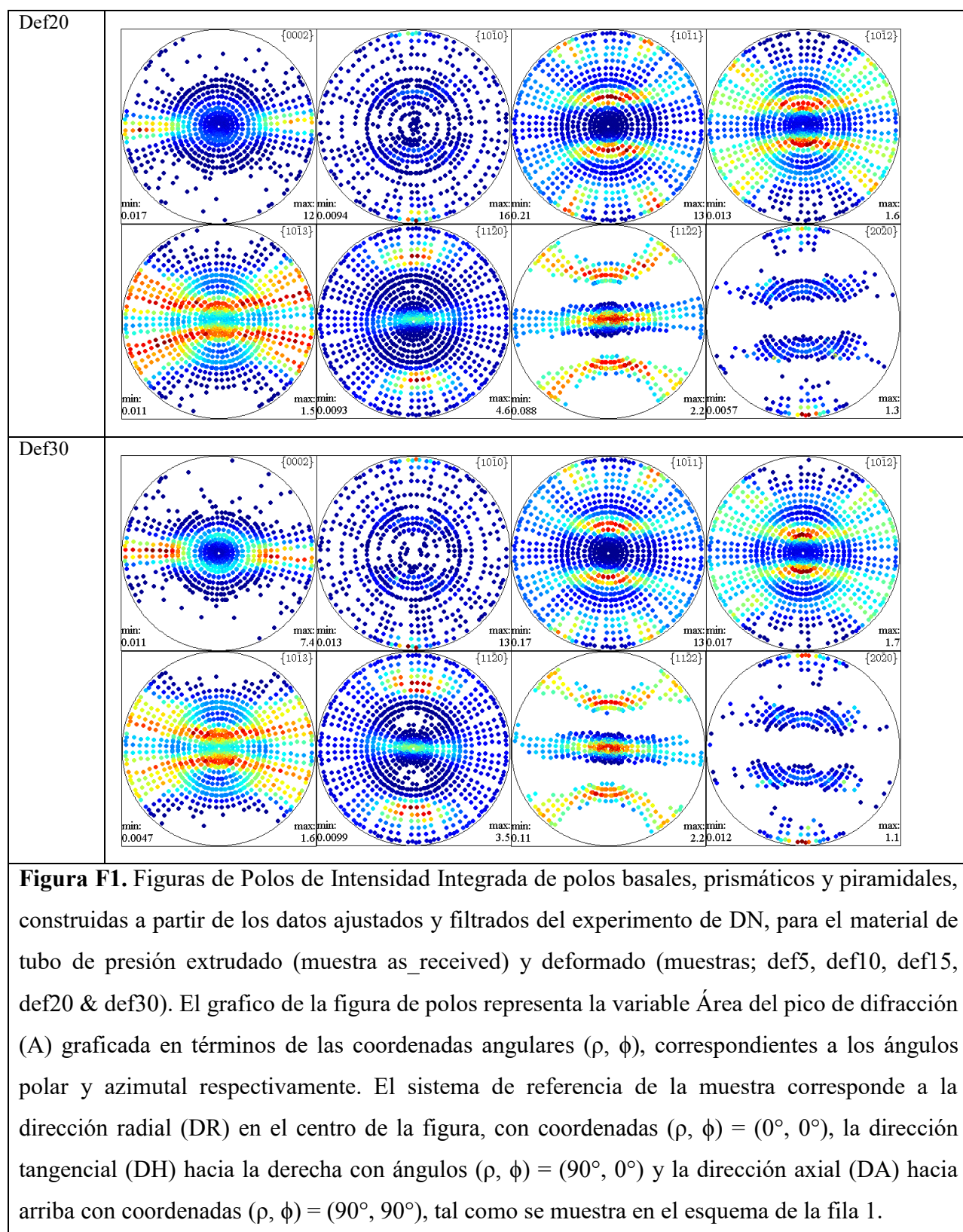
En esta sección se muestran las Figuras F1, F2 y F3, donde se presentan figuras de polos experimentales, las funciones ODF y las figuras de polos re-calculadas (en ese orden) para ocho picos de difracción, correspondientes al polo basal (0002), a los polos prismáticos (10-10), (11-20), (20-20), y a los polos piramidales (10-11), (10-12), (10-13), (11-22), estudiados en el experimento de DN. En la Figura F.2 correspondiente a las ODF's, se comprueba la presencia del lóbulo principal de la textura en la sección $\Phi_1=0^\circ$ (que también se presenta en la sección simétrica $\Phi_1=180^\circ$).

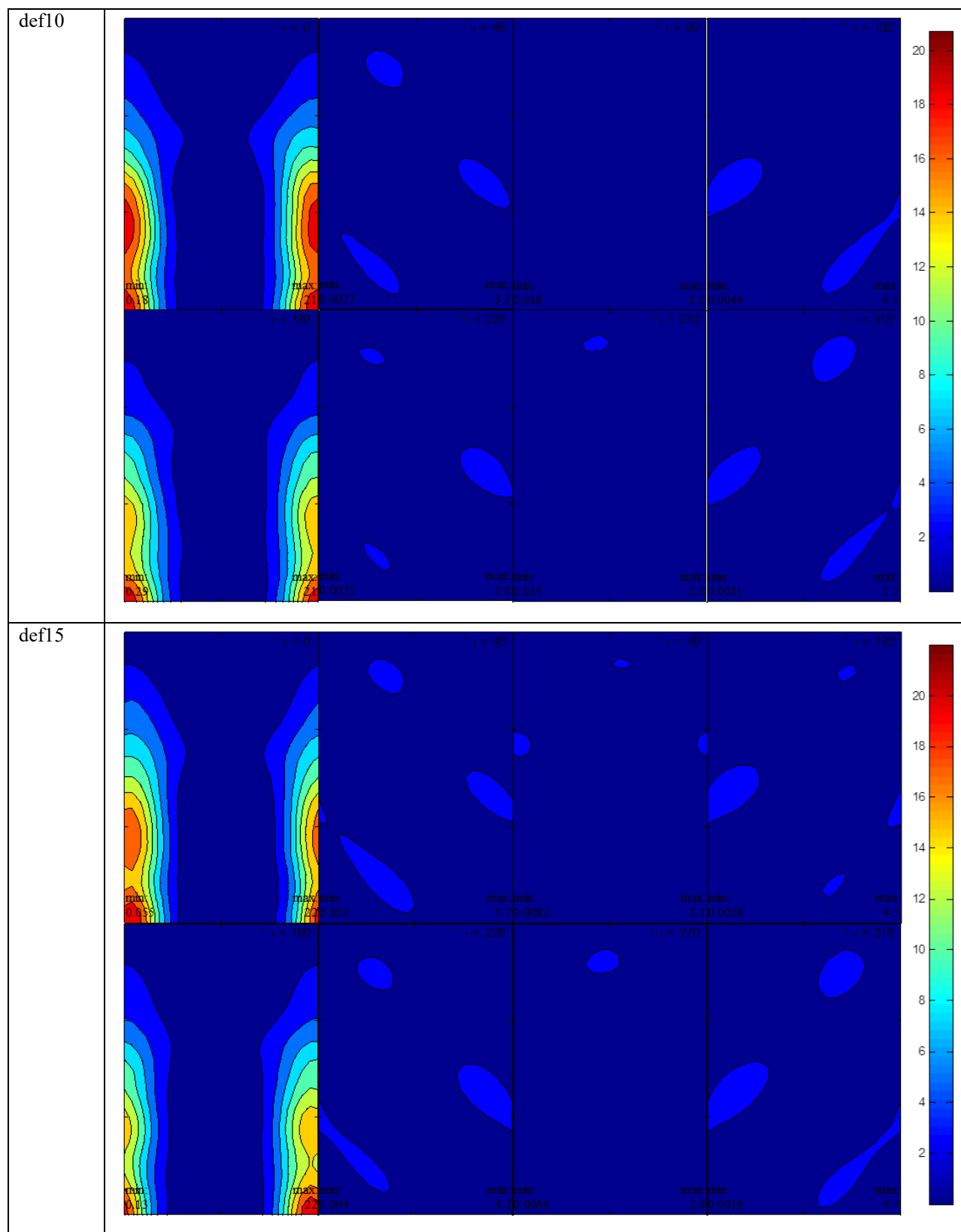
A partir de estas figuras se puede observar la evolución de la textura cristalina en el proceso de deformación plástica, correspondiente a la laminación plana en frio, resaltando dos puntos importantes de estos resultados:

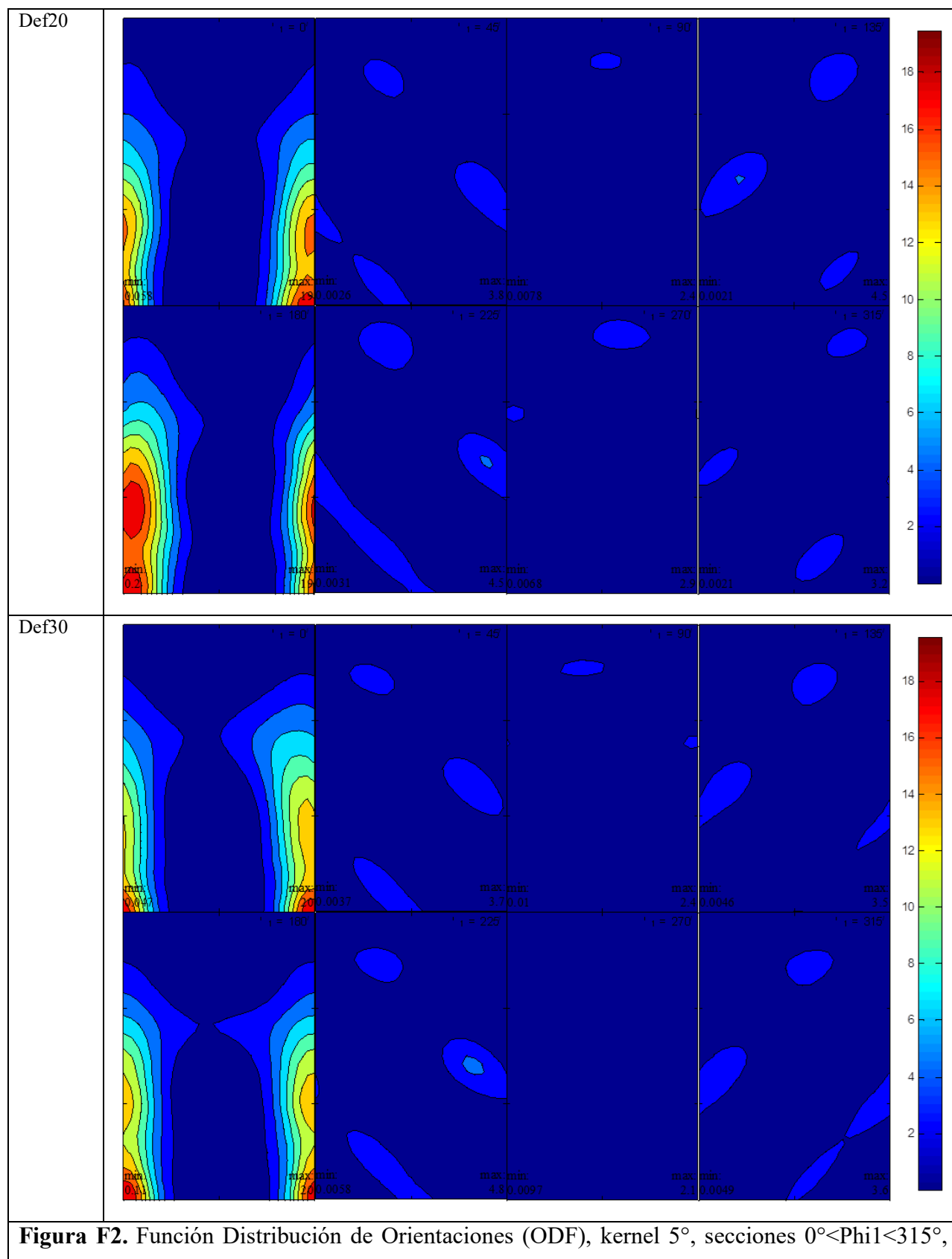
- Los cambios en la orientación de los cristales a lo largo del proceso, hasta llegar a un 30% de deformación plástica acumulada, son sutiles.
- El principal efecto observado es una concentración de los polos en la dirección tangencial del tubo.



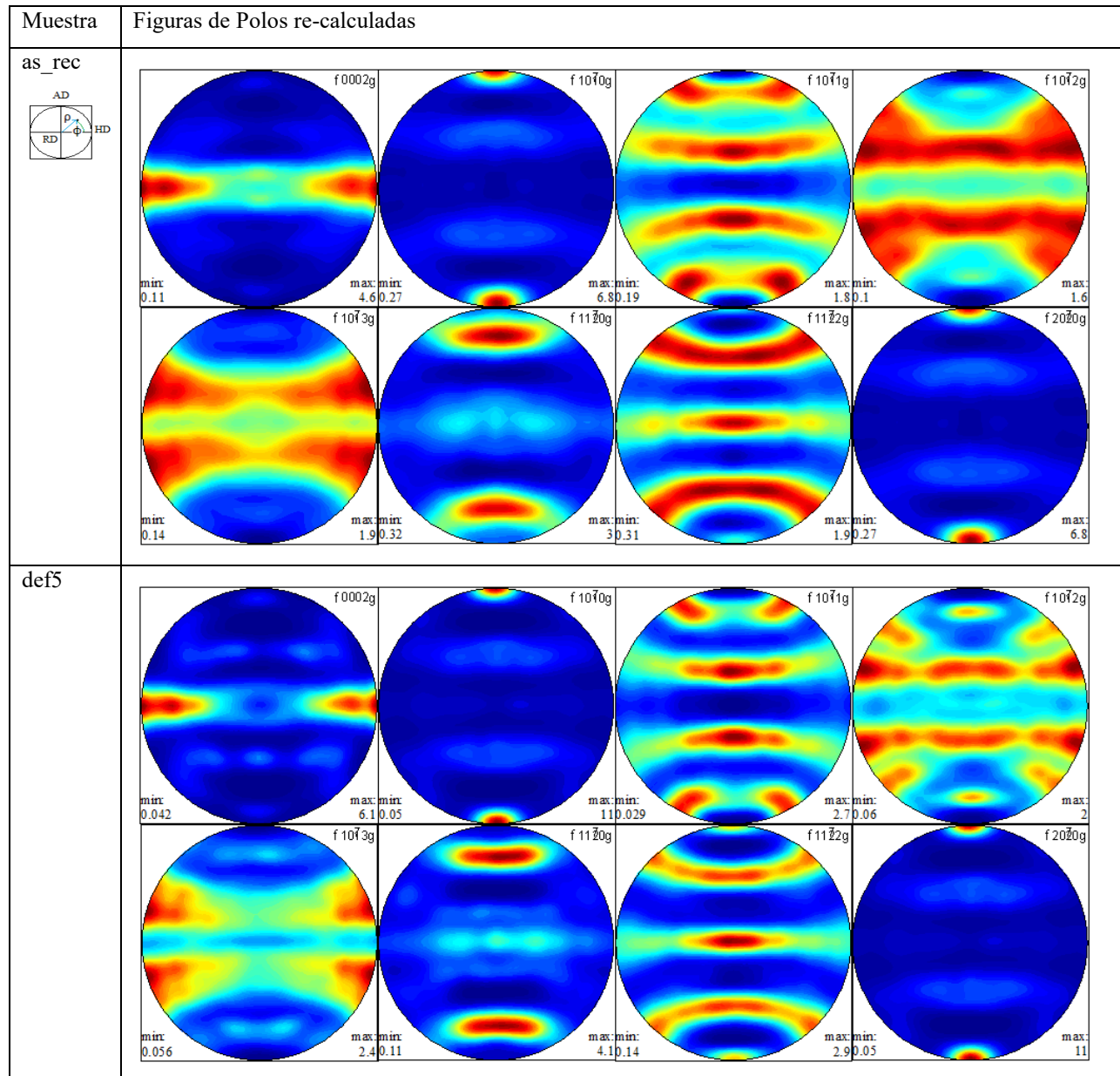


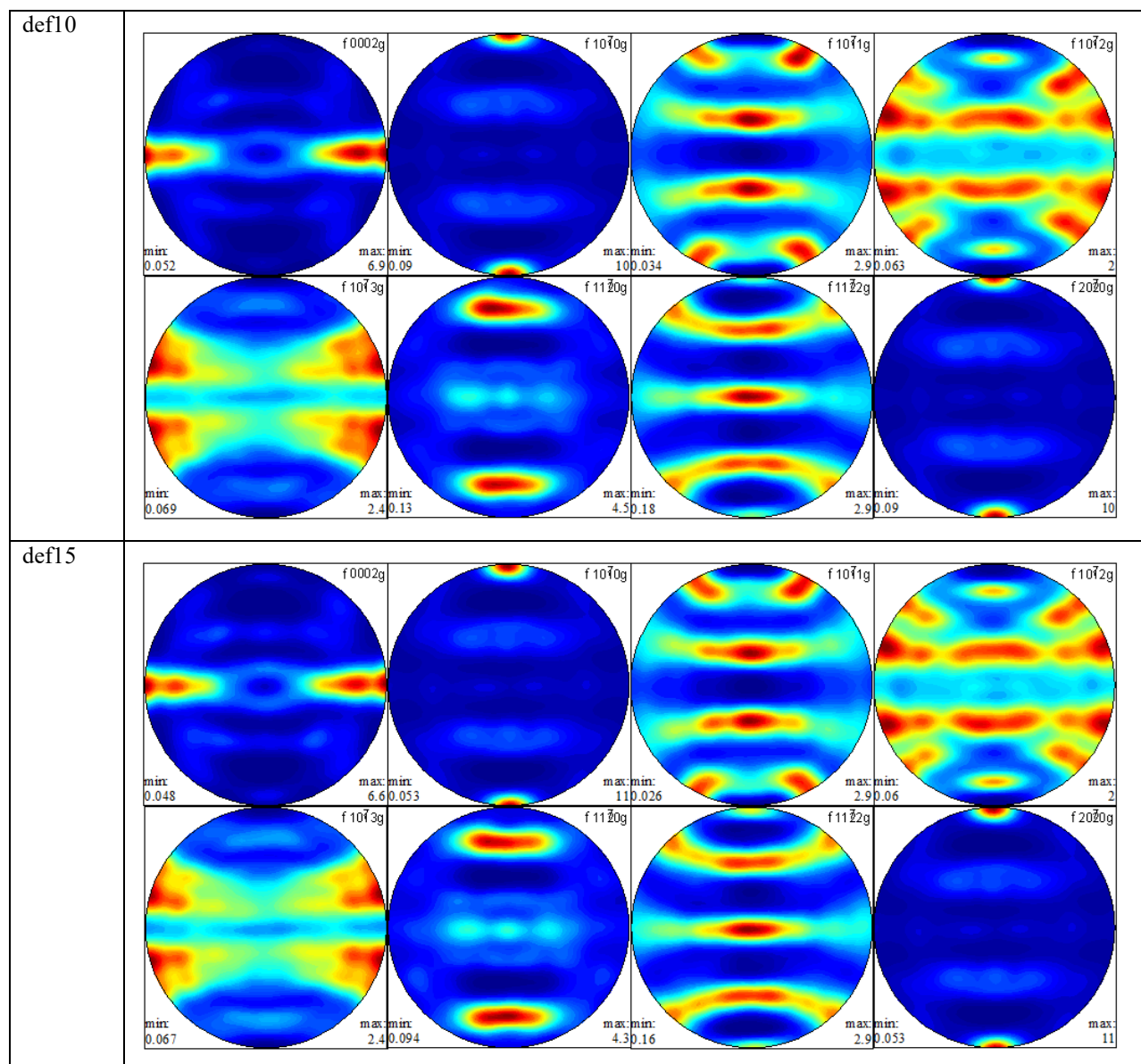






$0^\circ < \Phi < 60^\circ$ y $0^\circ < \Phi < 90^\circ$, calculada a partir de figuras de polos basales, prismáticos y piramidales, construidas a partir de los datos ajustados y filtrados del experimento de DN, para el material de tubo de presión extrudado (muestra as_recieved) y deformado (muestras; def5, def10, def15, def20 & def30), presentadas en la Figura F.1.





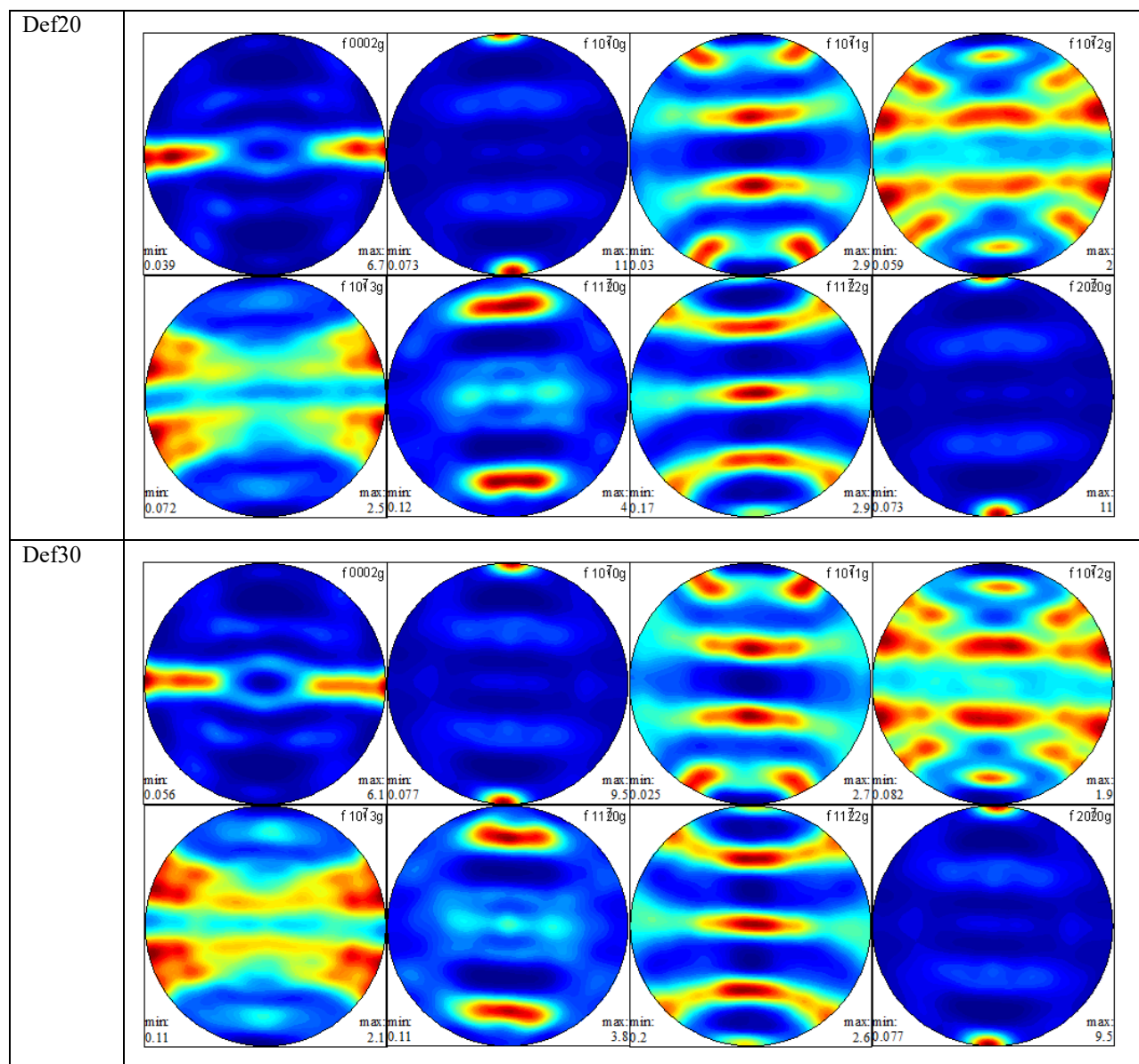
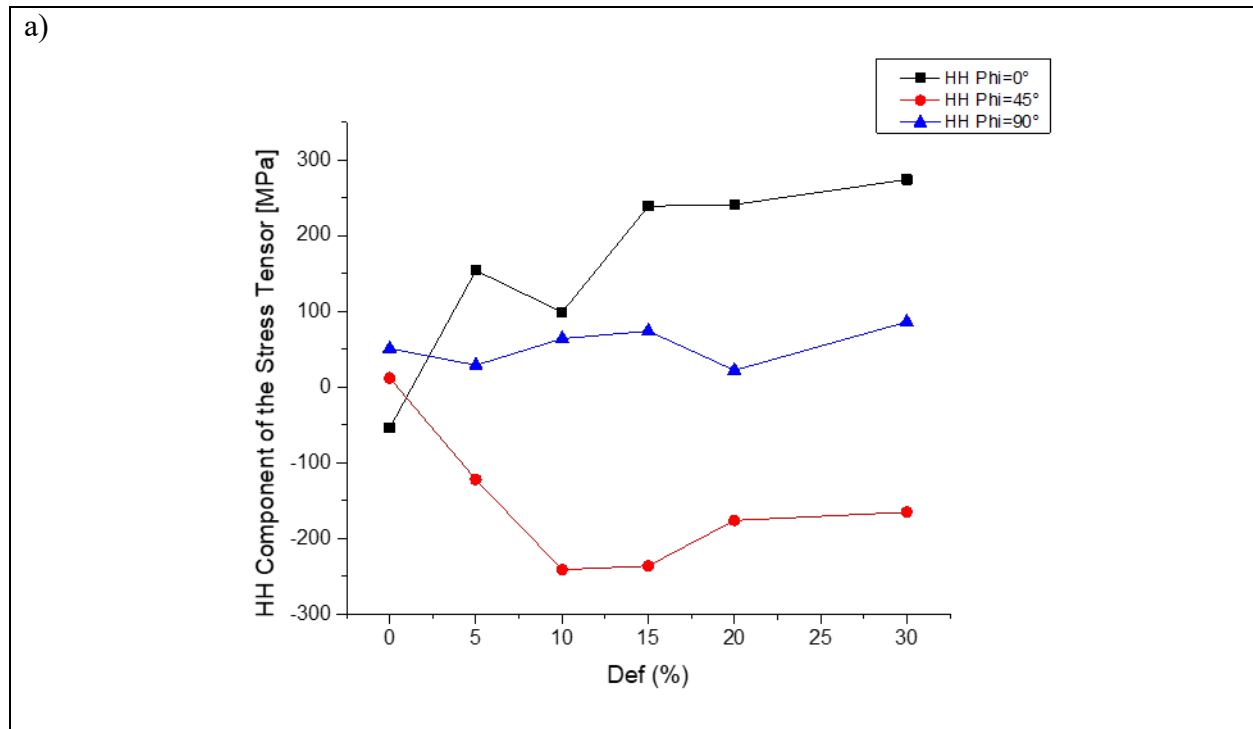


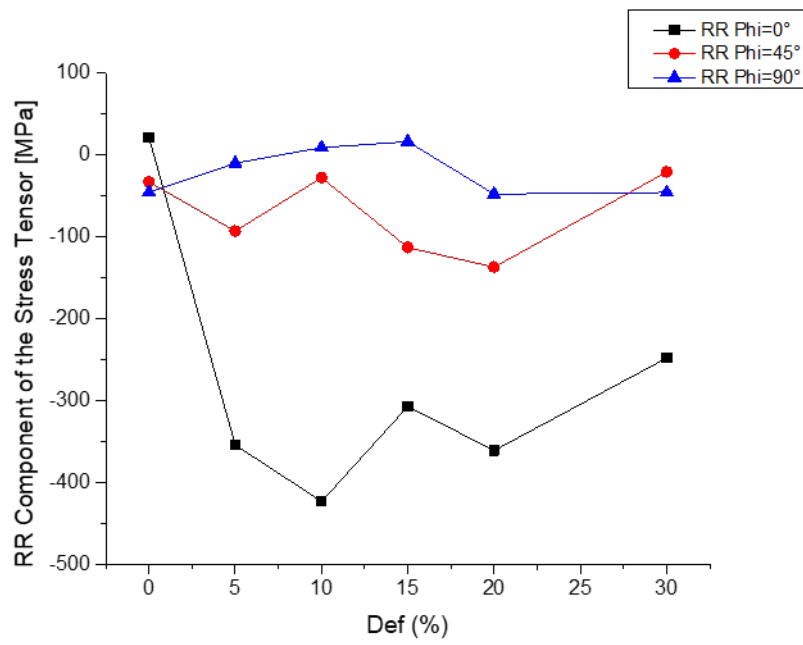
Figura F3. Figuras de Polos re-calculadas a partir de ODF's presentadas en la Figura F2, construidas a partir de los datos ajustados y filtrados del experimento de DN, para el material de tubo de presión extrudado (muestra as_received) y deformado (muestras; def5, def10, def15, def20 & def30). El sistema de referencia de la muestra corresponde a la dirección radial (DR) en el centro de la figura, con coordenadas $(\rho, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$, la dirección tangencial (DH) hacia la derecha con ángulos $(\rho, \phi) = (90^\circ, 0^\circ)$ y la dirección axial (DA) hacia arriba con coordenadas $(\rho, \phi) = (90^\circ, 90^\circ)$, tal como se muestra en el esquema de la fila 1.

F.2. Curvas de componentes de tensión en función de la deformación

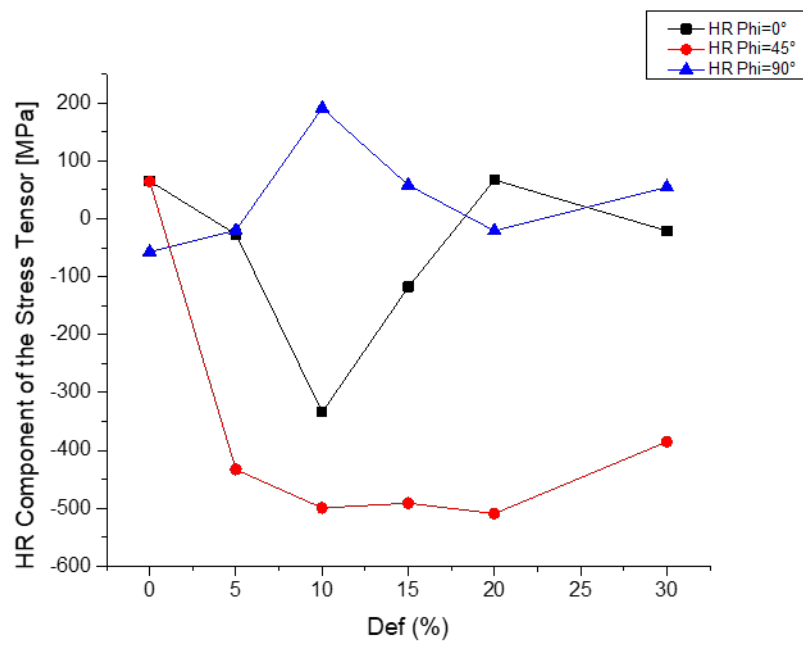
En la sección VI.1 de análisis de resultados del experimento DN, se eligieron las curvas relativas a las componentes de tensión AA y CC, para representar el comportamiento de las tensiones inter-granulares dependientes de la orientación de los granos en la microestructura. Por completitud y para enfatizar el fenómeno, se presentan las curvas de tensión de las componentes HH, RR HR, AR, AH restantes, en la Figura F4 (a), (b), (c), (d) y (e). Dichas componentes fueron calculadas en tres orientaciones principales de la microestructura, en el sistema de referencia del tubo. La correspondencia en términos de la dependencia con el ángulo Φ es; $\Phi=0^\circ$ representa a la orientación g_{radial} , $\Phi=90^\circ$ corresponde a la orientación g_{hoop} y $\Phi=45^\circ$ corresponde a la orientación intermedia entre las dos mencionadas previamente.



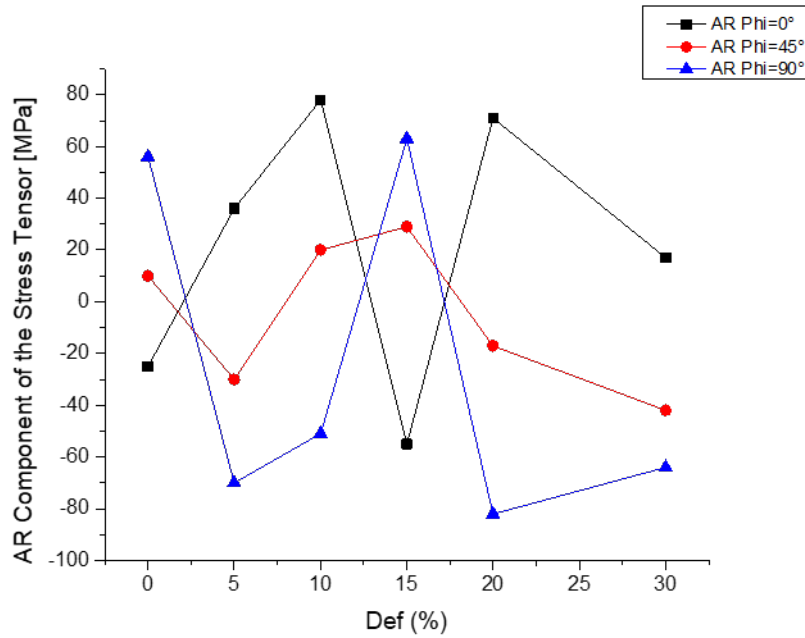
b)



c)



d)



e)

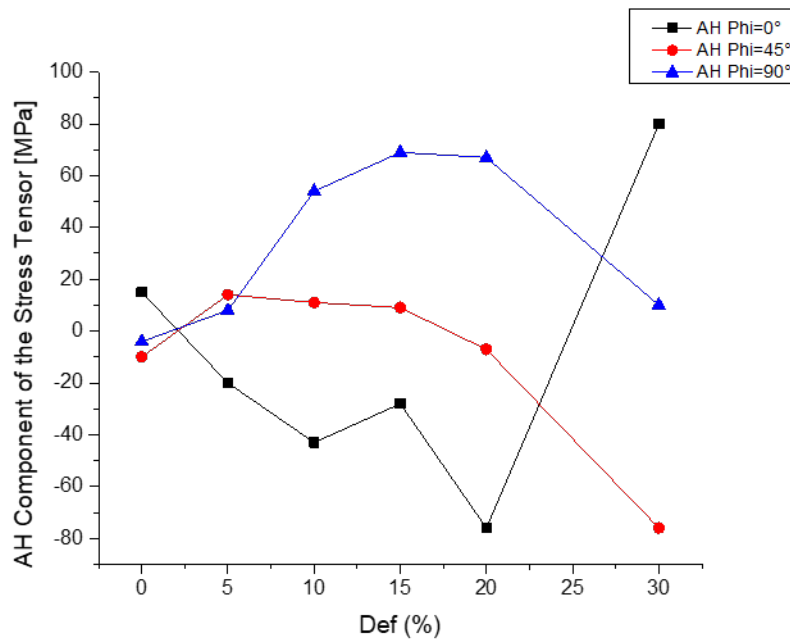
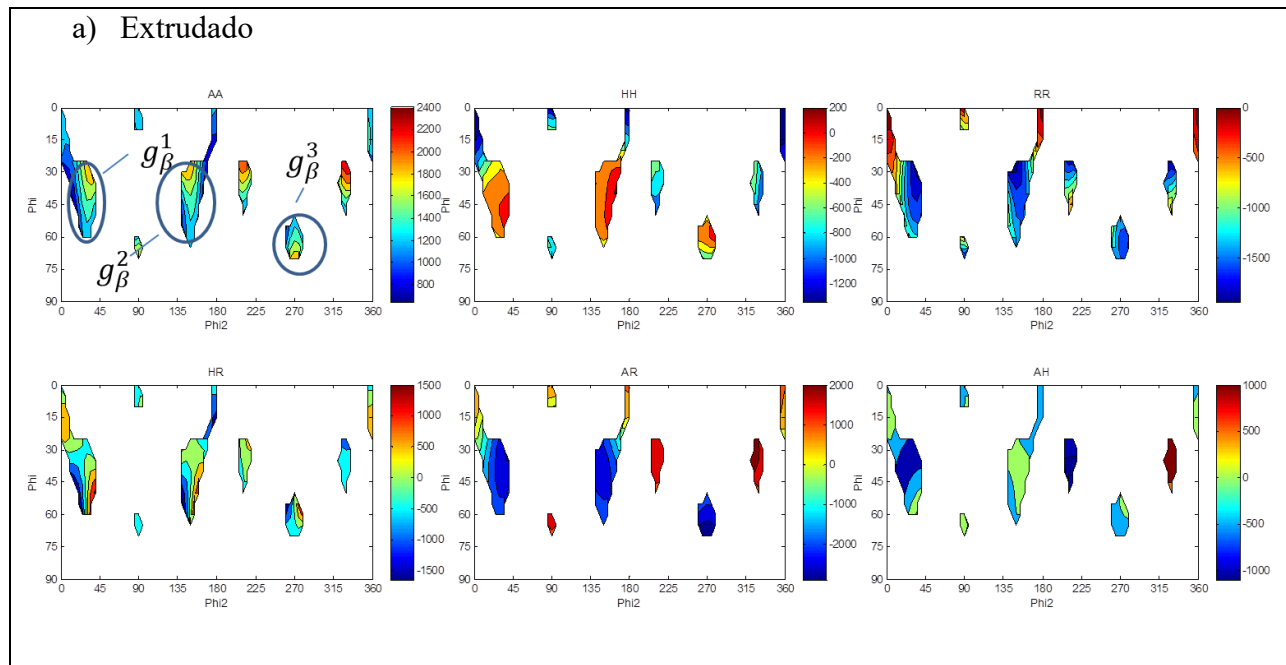


Figura F4. (a), (b), (c), (d), (e). Componentes HH, RR HR, AR, AH del tensor de tensiones inter-granulares calculado para la fase α -Zr del material de tubo de presión, a partir de los datos del experimento DN, presentados en términos de la deformación plástica acumulada en la laminación. Los valores fueron calculados en tres orientaciones de la microestructura ($\Phi=0^\circ$ correspondiente a g_{radial} , $\Phi=90^\circ$ a la orientación g_{hoop} y $\Phi=45^\circ$ a la orientación intermedia).

APÉNDICE G. RESULTADOS COMPLETOS DE EXPERIMENTO DE DRX-APS

G1. Componentes del tensor de deformación, contribución de desvío, de la fase β -Zr

Se presentan los resultados obtenidos para la función LSDF de la fase β -Zr, en su contribución relativa al tensor de desvío, para el material en las condiciones de extrudado y laminado (Figura G1.a y b respectivamente). Únicamente se muestra la sección con $\Phi_2=45^\circ$, donde las componentes principales de la textura pueden ser claramente identificadas. Con el objetivo de facilitar la visualización, solo las orientaciones con intensidad en MTR mayores al 20% del máximo valor de la ODF son graficadas, mientras que los resultados para otras orientaciones aparecen como regiones en blanco. La fracción de volumen de todas estas orientaciones representa el 40% del material total. Cada panel contiene seis figuras correspondientes a las seis componentes del tensor en el sistema de referencia de la muestra (DA, DH, y DR).



b) Laminado

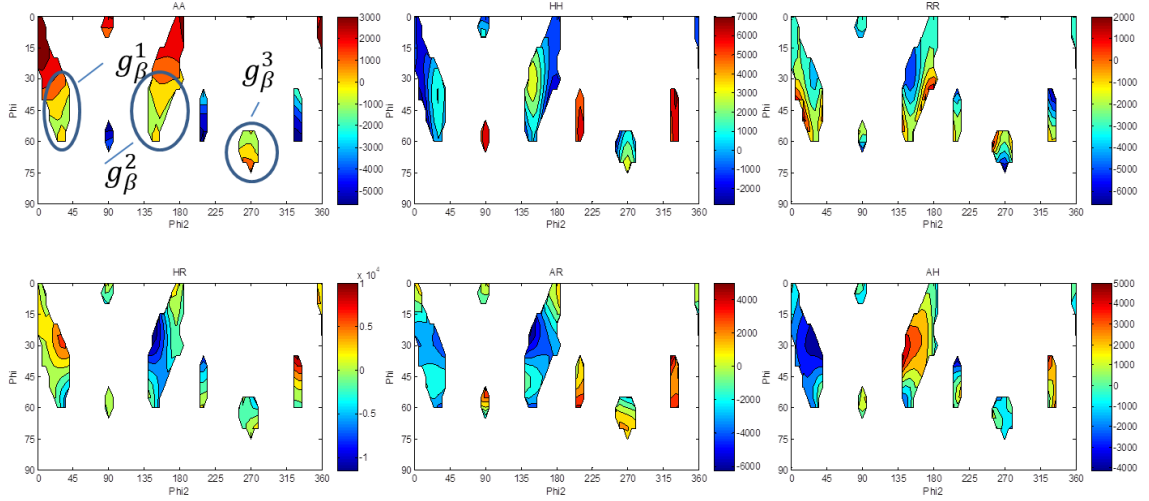


Figura G1. Sección $\Phi_2=45^\circ$ de la función LSDF para la fase β -Zr para las seis componentes contribuyentes del tensor de desvío de deformación, para el material en condición de; **(a)** extrudado y **(b)** laminado. Solo los resultados de las componentes de la textura más representativas son graficadas. La escala de color brinda los valores de deformación en $\mu\epsilon$.

APÉNDICE H. MÉTODO DE INVERSIÓN DE LAS STRAIN POLE FIGURES

En este apéndice se describen los pasos principales para obtener las expresiones de las figuras de polos de deformación como función de los parámetros de Fourier de las componentes del tensor de deformación. En el desarrollo de este modelo, las expansiones de Fourier de la ODF y de las componentes del tensor de deformación es realizado en función de una base simetrizada que respeta la simetría del cristal y del campo de deformación. Esta nueva metodología permite reducir considerablemente el número de parámetros necesarios durante el ajuste de las figuras de polos de deformación. Además, con esta base, la representación de la LSDF y SODF terminan siendo definidas en una región fundamental del espacio de Euler.

Diferentes autores han utilizado la expansión de Fourier usando las funciones no simetrizadas de Jacobi Z_{lmn} para realizar la integración analítica de la Ec (3) [29-31, 42-43, H1- H2]. Únicamente Behnken utilizo armónicos esféricos generalizados simetrizados [41], tal como se encuentran definidos en el libro de Bunge para la expansión [12], no obstante, en este trabajo la integración sobre $g_{\perp}$ fue realizada numéricamente. Popa y Balzar [44] tomaron un enfoque diferente, definiendo la función ponderada ODF de deformación como el producto $\varepsilon_g' = \varepsilon_g(\rho, \phi)f(g)$ y transformando la Ec (3) en un problema similar al del análisis cuantitativo de la textura (en inglés, Quantitative Texture Analysis, QTA). Para ello, multiplicaron la deformación $\varepsilon_{hkl}(\rho, \phi)$ por el denominador $(\int_{g_{\perp}} f(g).dg)$. Las cantidades resultantes se expandieron en armónicos esféricos generalizados y un sistema lineal similar fue obtenido, correlacionando las SPF's y los coeficientes de Fourier de ε_g' .

En este estudio, el enfoque propuesto por Wang et al. en la ref [30] fue adoptado, pero empleando los armónicos esféricos generalizados simetrizados, descritos en el libro de Bunge [12], como funciones de expansión. A diferencia del método propuesto por Behnken, la integración de la Ec (3) fue realizada analíticamente. La obtención de la expresión de la SPF en términos de esas funciones se presenta detalladamente en los párrafos subsiguientes.

Siguiendo la expresión de Bunge [12], la función $f(g)$ puede expandirse en una serie de armónicos esféricos generalizados simetrizados $T_{l\mu\nu}^{CS,SS}$:

$$f(g) = \sum_{l=0} \sum_{\mu=1}^{M(l)} \sum_{\nu}^{N(l)} C_{l\mu\nu} T_{l\mu\nu}^{CS,SS}(g) \quad (H1)$$

Donde CS y SS se refieren a la simetría del cristal y de la muestra respectivamente, $C_{l\mu\nu}$ son los coeficientes de Fourier y las sumas corren desde 1 hasta $M(l)$ y $N(l)$. Las funciones $T_{l\mu\nu}^{CS,SS}$ son evaluadas como una combinación lineal de armónicos esféricos generalizados no-simetrizados T_{lmn} como:

$$T_{l\mu\nu}^{CS,SS}(g) = \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l A_{l,m\mu}^{CS} A_{l,n\nu}^{SS} T_{lmn}(g) \quad (H2)$$

Las funciones T_{lmn} son una generalización de las funciones asociadas de Legendre y se encuentran definidas en el Capítulo 14 de la ref [12]. Los coeficientes $A_{l,m\mu}^{CS}$ y $A_{l,n\nu}^{SS}$ dependen de la simetría del cristal y de la muestra, respectivamente. El hecho de utilizar funciones simetrizadas provee de dos grandes ventajas:

- 1) permite la reducción del espacio de Euler a una región fundamental.
- 2) disminuye significativamente el número total de funciones $T_{l\mu\nu}^{CS,SS}$ requeridas para expandir la ODF en comparación con el caso no-simetrizado, donde este número se incrementa a $(2l + 1)^2$ para cada l .

La definición de los coeficientes $A_{l,m\mu}^{CS}$ para las simetrías hexagonal, ortorrómbica, tetragonal y cilíndrica pueden encontrarse en la Tabla 14.4 de la ref [12], mientras que los coeficientes para la simetría cúbica se encuentran en la Tabla 15.2.2 de la ref [12] así como también en las refs [H3, H4].

En forma similar, las componentes del tensor de deformación pueden ser expandidas en serie de estas funciones:

$$\varepsilon_{ij}^g(g) = \sum_{l=0} \sum_{\mu=1}^{M(l)} \sum_{\nu}^{N(l)} E_{l\mu\nu}^{ij} T_{l\mu\nu}^{CS,SS}(g) \quad (H3)$$

En esta expresión $E_{l\mu\nu}^{ij}$ son los coeficientes de Fourier $l\mu\nu$ de la componente ij del tensor de deformación. Es importante notar que la simetría de la muestra SS no corresponde a la textura del material, sino que representa la más baja simetría que es compartida tanto por la textura como por el campo de deformación.

Sustituyendo las Ecs (H2) y (H3) en la Ec (3), la integral puede ser evaluada analíticamente, conduciendo a la siguiente expresión para la SPF:

$$\varepsilon_{hkl}(\rho, \phi) = \sum_{ij} \alpha_i \alpha_j \sum_{\substack{l\mu\nu \\ l_\varepsilon \mu_\varepsilon \nu_\varepsilon}} C_{l\mu\nu} E_{l_\varepsilon \mu_\varepsilon \nu_\varepsilon}^{ij} \sum_{l_1=|l_\varepsilon-l|}^{|l_\varepsilon+l|} \sum_{\mu_\varepsilon \nu_\varepsilon} \{l l_\varepsilon \mu \mu_\varepsilon | l_1 \mu_1\}^{CS} \{l l_\varepsilon \nu \nu_\varepsilon | l_1 \nu_1\}^{SS} \frac{8\pi^2}{(2l_1+1)} k_{l_1 \mu_1}^{CS}(\hat{h})^* k_{l_1 \nu_1}^{SS}(\hat{t}) /$$

$$\left(\sum_{l\mu\nu} C_{l\mu\nu} \frac{8\pi^2}{(2l+1)} k_{l\mu}^{CS}(\hat{h})^* k_{l\nu}^{SS}(\hat{t}) \right) \quad (H4)$$

donde $\{l l_\varepsilon \mu \mu_\varepsilon | l_1 \mu_1\}^{CS}$ son la versión simetrizada de los coeficientes de Clebsch-Gordon y $k_{l\mu}^{CS}(\hat{x})$

son los armónicos esféricos de superficie simetrizados. En esta ecuación, $\hat{h}$ representa la dirección normal al plano (hkl) en el sistema de referencia del cristal, mientras que $\hat{t}$ es la dirección del vector de scattering en el sistema de referencia de la muestra (correspondiendo a los ángulos (ρ, ϕ) en las figuras de polos). Al utilizar la Ec. (H4), los coeficientes de Fourier del tensor de deformación $E_{l_\varepsilon \mu_\varepsilon \nu_\varepsilon}^{ij}$ pueden ser obtenidos a partir de las SPF's experimentales mediante una inversión lineal.

Las componentes del tensor de tensiones también pueden ser expandidas usando las funciones $T_{l\mu\nu}^{CS,SS}$ con coeficientes $\Gamma_{l\mu\nu}^{ij}$, de manera similar a la expansión realizada para el tensor de deformación. Más aun, el tensor de constantes elásticas puede ser expresado como una combinación lineal de los armónicos esféricos generalizados del orden hasta $l=4$, tal como se demuestra en la ref [12]. Debido a que tanto la deformación como la tensión exhiben la simetría de la muestra, el tensor de constantes elásticas en la Ec (5) debe también satisfacer la simetría de la muestra para que la relación de Hooke sea válida. Como consecuencia, el tensor de constantes elásticas puede ser expandido en términos de armónicos esféricos generalizados simetrizados del tipo $T_{l\mu\nu}^{CS,SS}$, con coeficientes $Q_{l_s \mu_s \nu_s}^{ijkl}$. A partir de esto, la Ec (5) puede transformarse a una relación entre los coeficientes de Fourier de las componentes de los tensores de tensión y deformación:

$$\Gamma_{l\mu\nu}^{ij} = \sum_{kq} \sum_{\substack{l_s \mu_s \nu_s \\ l_\varepsilon \mu_\varepsilon \nu_\varepsilon}} Q_{l_s \mu_s \nu_s}^{ijkq} E_{l_\varepsilon \mu_\varepsilon \nu_\varepsilon}^{kl} \{l_s l_\varepsilon \mu_s \mu_\varepsilon | l \mu\}^{CS} \{l_s l_\varepsilon \nu_s \nu_\varepsilon | l \nu\}^{SS} \quad (H5)$$

La Ec (H5) provee un método directo para calcular los coeficientes de Fourier del tensor de tensiones, dado que aquellos del tensor de deformación han sido determinados.

Varios autores han señalado que para obtener resultados confiables por el método de minimización de cuadrados mínimos de la Ec (H4) frente a la SPF experimental, ciertas condiciones extras en los campos de deformación/tensión deben ser asumidas, teniendo en cuenta los errores en los datos experimentales, el número de figuras SPF utilizadas y su cobertura angular. Wang et al. propusieron una función de ajuste que cuantifica la desviación de los valores estimados de tensión y deformación, respecto de las soluciones auto-consistentes considerando a los granos embebidos en un medio homogéneo [30]. Behnken introduce varias condiciones adicionales, tales como la minimización de la tensión, deformación y variaciones de energía como función de la orientación de los granos, además de otras consideraciones físicas [41]. Bernier y Miller sugirieron minimizar el valor integrado del gradiente del campo de deformación y la traza del tensor de deformación, sobre toda la región fundamental del espacio de Euler [H1]. Todas estas condiciones convierten la minimización de la Ec (H4) en un problema no lineal.

El modelo desarrollado por M. A. Vicente et al. [16], fue implementado códigos MATLAB, utilizando varias funciones de la librería MTEX [37]. Para programar los armónicos esféricos generalizados simetrizados, se siguió la convención descrita en el libro de Bunge [12]. En lugar de codificar las funciones T_{lmn} usando su expresión en términos de los tres ángulos de Euler $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$, se utilizaron las funciones de Wigner ya definidas en la librería MTEX, aprovechando la capacidad de esta herramienta para facilitar la rápida evaluación de los coeficientes de Fourier. En forma similar, fueron definidos los armónicos esféricos de superficie simetrizados k_{μ}^{CS} . Los coeficientes de Fourier simetrizados $C_{l\mu\nu}$ de las funciones $T_{l\mu\nu}^{CS,SS}$ también fueron definidos de la misma manera. Adicionalmente, se programaron las versiones simetrizadas de los coeficientes de Clebsch-Gordon, evaluados utilizando la versión no-simetrizada incluida en MTEX. Finalmente, la sub-rutina LSQNLIN de MATLAB fue utilizada con propósitos de minimización.

Referencias

[H1] J. V. Bernier, M. P. Miller, A direct method for the determination of the mean orientation-dependent elastic strains and stresses in polycrystalline materials from strain pole figures, J. Appl. Cryst. Vol 39 (2006), 358–368.

[H2] C. Larsson ,B. Clausen, T.M. Holden, M.A.M. Bourke, Measurements and predictions of strain pole figures for uniaxially compressed stainless Steel, Scripta Materialia 51 (2004) 571–575.

[H3] R.R. Morris, Generalized spherical harmonics for cubic-triclinic symmetry,Texture and Microstructures, Vol. 24, (1995) 221-224.

[H4] J. Muggli, Cubic harmonics as linear combinations of spherical harmonics, Journal of Applied Mathematics and Physics (ZAM P), Vol 23, (1972) 311-317.

APÉNDICE I. DETALLES DE CALCULO EN MÉTODO DE INVERSIÓN

Se presenta la Tabla I.1 donde se listan los valores de L_{max} , referido al orden máximo de las expansiones en serie de Fourier de las funciones de deformación (LSDF) y tensión (SODF), el número de coeficientes de Fourier utilizados para cada componente de deformación, el número total de variables ajustadas, el número de puntos experimentales involucrados en el proceso de inversión, y el tensor de constantes de elasticidad utilizado para cada fase. La razón por la cual el orden de corte L_{max} es menor para la fase ω -Zr es debido a la cantidad limitada de figuras de polos disponibles para dicha fase, las cuales también son más “ruidosas” comparadas con aquellas obtenidas para las fases α -Zr y β -Zr.

Para establecer el valor de L_{max} óptimo en la expansión en serie de las componentes del tensor de deformación, un enfoque sistemático fue aplicado. La dependencia de los residuales por punto fue estudiada en términos de valores incrementales de L_{max} . La primera instancia donde los residuales cayeron por debajo de una cota pre-definida, relativa a cada fase, determinó el valor de L_{max} seleccionado. Para la fase α -Zr dicha cota fue impuesta en un valor de $100\mu\epsilon$, mientras que para las fases β -Zr y ω -Zr fue impuesta en un valor de $200\mu\epsilon$. Cabe mencionar que debe tenerse un criterio de precaución al utilizar valores de corte L_{max} por encima de 10, debido a que la función LSDF puede conllevar a arrojar valores irreales, muy altos, en regiones del espacio de Euler que se caracterizan por tener una baja contribución en la función ODF.

Subsecuente al proceso de ajuste, los valores óptimos encontrados de los parámetros, junto con sus respectivas matrices covariantes, fueron adquiridas. Luego, las estimaciones de los errores asociados con los tensores de deformación y tensión resultan posibles de determinar. En el caso de la fase α -Zr, los márgenes de error de los valores de tensión reportados se mantienen por debajo del valor de 15 MPa. En forma similar, en el caso de la fase β -Zr, los valores reportados de deformación para las componentes de textura más prominentes, mostraron errores asociados por debajo de los $300\mu\epsilon$.

Tabla I.1. Parámetros utilizados en la expansión de Fourier de las figuras de polos de deformación y tensión.

Fase	Lmax	Nro de coeff.	Nro de variables ajustadas	Nro de puntos experimentales	Constantes elásticas de monocristal (GPa) y Referencia
α Zr	6	40	240	~19000	$c_{1111}=c_{2222}=143.4$, $c_{3333}=164.8$, $c_{2323}=c_{1313}=32$, $c_{1212}=35.3$ $c_{1122}=72.8$, $c_{1133}=65.3$ Ref[I1].
β Zr	6	23	138	~8800	$c_{1111}=145.9$, $c_{1122}=117.4$, $c_{1212}=29.8$, Ref[57].
ω Zr	4	15	90	~7800	$c_{1111}=167$, $c_{2323}=33.7$, $c_{1122}=69.8$, $c_{3333}=198.7$, $c_{1133}=47.4$, $c_{1212}=48.6$, Ref[I2].

Referencias

- [I1] M. A. Meyers, K. Kumar Chawla in Mechanical Metallurgy: Principles and Application , Prentice-Hall, Inc.; First Edition (January 1, 1983).
- [I2] S. Zhang , X. Zhang , Y. Zhu , S. Zhang , L. Qi , R. Liu, First-principles investigations on elastic and thermodynamic properties of zirconium under pressure, Computational Materials Science 61 (2012) 42-49

PUBLICACIONES Y TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS

-Integrante de equipo/Contribución a la Presentación Plenaria ***“METALURGIA DE LOS TUBOS DE PRESIÓN PARA EMBALSE”***. XL Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, AATN, Palacio San Martín, Sala A, Arenales 761, C.A.B.A. 11 de Diciembre de 2013. Realizada en el marco de la producción de tubos de presión para la CNE por Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio.

-C.P.Buioli, A.D.Banchik, P.Vizcaíno, M.A.Vicente Álvarez “Study of the crystalline texture of Zr nuclear structural components in refurbishment project of CANDU nuclear power reactor” (Oral presentation), 17th International Conference on Textures of Materials, August 24 to 29, 2014, Dresden, Germany.

-Seminar presentation, C.P.Buioli, P.Vizcaíno et al. “Microstructural & Metallurgical Study of Nuclear Structural Components of Zr-based alloys”, Eötvös-Loránd University, 29/09/2014, Budapest, Hungría.

-Integrante de equipo/Contribución a la Presentación Plenaria ***“ETAPA FINAL DE LA FABRICACION DE LOS TUBOS DE PRESIÓN PARA LA CNE”***. XLI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 1º al 5 de Diciembre de 2014, Buenos Aires, Argentina.

-C.P.Buioli, G.Juarez, P.Vizcaino, T.Úngar, Á.Révész, Sz.Kalácska, ***“Microtextura de tubos de Zry-4 obtenida con técnica EBSD”***, 4to Congreso Argentino de Microscopia – SAMIC, 6 al 8 de abril de 2016, San Carlos de Bariloche, Argentina.

-C.P. Buioli, P. Vizcaino, M.A. Vicente Álvarez, “Textura cristalina de componentes estructurales nucleares”, II Jornada de Doctorados UNSAM, Universidad Nacional de San Martín, 3 de octubre de 2016.

-C.P. Buioli, P. Vizcaino, M.A. Vicente Álvarez, J. R. Santisteban, “Estudio de la textura cristalina de componentes estructurales nucleares obtenida mediante difracción de rayos X de radiación sincrotrón”, XLIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 21 al 25 de Noviembre de 2016, Buenos Aires, Argentina.

-C.P. Buioli, P. Vizcaino, M.A. Vicente Álvarez, J. R. Santisteban, “Estudio de componentes principales de la textura cristalina de tubo de presión mediante DRX de radiación sincrotrón (APS)”, XLIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 23 al 27 de Octubre de 2017, Buenos Aires, Argentina.

-G. Juarez, C. Buioli, A. V. Flores, M. Dellagnollo, J. Santisteban, M. A. Vicente Álvarez, D. Azzinari, D. Bianchi, A. Revesz, M. Hoffman, T. Ungar, P. Vizcaino, “*Evolución de la textura cristalina en los procesos de fabricación de combustibles y componentes internos de reactores nucleares de potencia*”, Ciencia e Investigación, Tomo 69 N°4 2019.

-C.P. Buioli, G. Juarez, M.A. Vicente Álvarez, P. Vizcaino, “Construcción de un método de laboratorio para la medición de figuras de polos de deformación en material de tubo de presión (Zr-2.5%Nb)”, XLVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Diciembre 2022, Buenos Aires, Argentina.

-C. Buioli, M.A. Vicente Álvarez, P. Vizcaino, Y. Chen, “*Estudio de deformaciones y tensiones inter-granulares en material de tubo de presión laminado usando técnicas de difracción de neutrones*”, IV Congreso Argentino de Técnicas Neutrónicas, 13-14 Noviembre 2023, Buenos Aires, Argentina.

-M.A. Vicente Álvarez, C. Buioli, J. Santisteban, P. Vizcaino “*Evolution of texture and intergranular stresses of α Zr and minority phases in Zr-2.5Nb pressure tube through synchrotron X-ray diffraction*”, Acta Materialia 271 (2024) 119802.

-M.A. Vicente Álvarez, J. Santisteban, C. Buioli, P. Vizcaino, “*Evolución de la Textura y Tensiones Inter-granulares durante el proceso de laminado de tubo de presión para uso nuclear*”, SAM-CONAMET, 6-9 Agosto 2024, Bs As, Argentina.

-M.A. Vicente Álvarez, C. Buioli, J. Santisteban, P. Vizcaino, “*Medición de Figuras de Polos generalizadas de un tubo de presión de ZrNb mediante Difracción de Rayos X de alta energía*”, XIX Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía, La plata, Bs. As, Argentina.

-C. P. Buioli, M. A. Vicente-Alvarez, P. Vizcaino, Y. Chen, “*Study of Crystal Deformation and Inter-granular Stress in cold rolled pressure tube material using neutron diffraction*”, *Journal of Nuclear Materials* 605 (2025) 155595.

*“El desarrollo científico-tecnológico
debe estar al servicio de las necesidades de la sociedad,
no como un lujo,
sino como una herramienta para la soberanía y
el progreso de los pueblos.”*

Jorge A. Sábato, 1968.