

# CARACTERIZACION DEL OXIDO CRECIDO EN Zr-20Nb CON DIFERENTES TRATAMIENTOS TERMICOS EN AGUA A ALTA PRESION Y TEMPERATURA

Olmedo, A.M.\*, Bordoni, R.\*, Koenig, P.+

\*Unidad de Actividad Química, CNEA

+Unidad de Actividad Física, CNEA

olmedo@cnea.gov.ar

## CHARACTERIZATION OF THE OXIDE GROWN ON Zr-20Nb WITH DIFFERENT HEAT TREATMENTS IN WATER AT HIGH TEMPERATURE

### Resumen

Se describe el comportamiento a la corrosión uniforme de cupones de Zr-20Nb con diferentes tratamientos térmicos (TT). Todas las probetas de Zr-20Nb fueron recocidas a 850°C durante 1 hora y enfriadas en aire. Luego los cupones se envejecen a diferentes temperaturas y tiempos. Se obtuvieron las cinéticas de oxidación de estos cupones en agua degasada a 315°C y se analizó la microestructura de los óxidos crecidos utilizando difracción de rayos X. También se compararon los óxidos formados, a 400°C en vapor de agua, en cupones con microestructura  $\beta_{Zr}$  y totalmente envejecidos  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ .

Para todos los tiempos y temperaturas estudiados, el óxido crecido sobre los cupones con y sin tratamiento de envejecimiento, era de color negro y muy adherente. Las cinéticas de corrosión mostraron que los tratamientos térmicos de envejecimiento disminuyen la velocidad de corrosión de este material, tanto en agua a 315 como en vapor de agua a 400°C. Cuanto mayor es la aproximación de la microestructura a la de equilibrio  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ , mayor es la resistencia a la corrosión y además se observó que la presencia de la fase  $\omega$  en el material no deteriora la resistencia a la corrosión del mismo.

El análisis de la microestructura de los óxidos indicó que el óxido crecido en cupones con microestructura  $\beta_{Zr}$  correspondería mayoritariamente a un óxido mixto del tipo  $Nb_2O_5 \cdot 6ZrO_2$ , con la presencia de una pequeña componente monoclinica. Los tratamientos de envejecimiento producen un aumento de la componente monoclinica disminuyendo la componente de óxido mixto. Cuando el tratamiento térmico de envejecimiento produce una microestructura de equilibrio  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  o cercana a ella, el óxido está compuesto fundamentalmente por la fase de  $ZrO_2$  monoclinico con una contribución de fase tetragonal y también de  $Nb_2O_5$ .

### Abstract

This work presents the corrosion behaviour of Zr-20Nb alloy with different heat treatments. All the samples were annealed at 850°C for one hour and cooled in air. After this heat treatment the sample coupons were aged at different temperatures and times. The corrosion kinetic of the different coupon samples were determined in water at 315°C. The microstructure of the oxides were analysed using X-ray diffraction. The oxides grown in water steam at 400°C, in coupons with a  $\beta_{Zr}$  microstructure and in coupons aged in order to obtain a  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  microstructure were also analysed.

The oxides grown at the different temperatures and for all the microstructures were very adherent and black for all the times studied. The corrosion kinetics showed that the aging treatments decrease the corrosion rate of this material in degassed water at 315°C

and also in water steam at 400°C. The greatest corrosion resistance is achieved for the equilibrium or near equilibrium microstructure of the samples and the presence of the  $\omega$  phase does not decrease the corrosion resistance of the material,

The microstructure analysis of the oxides indicated that oxides grown on samples with  $\beta_{Zr}$  microstructure are composed mainly by a Zr-Nb oxide of the type  $Nb_2O_5 \cdot 6ZrO_2$ , together with a small fraction of monoclinic  $ZrO_2$ . Aging treatments produce an increase of the monoclinic phase and diminish the proportion of the mixed oxide. When the aging treatment gives the equilibrium or near equilibrium microstructure of  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ , the oxide is composed mainly of monoclinic  $ZrO_2$ , a small proportion of tetragonal component and also  $Nb_2O_5$ .

## INTRODUCCIÓN

El Zr y sus aleaciones son ampliamente utilizados en la industria nuclear. Los tubos de presión (TP) de los reactores CANDU se fabrican utilizando la aleación Zr-2.5Nb debido a su alta resistencia mecánica y su buen comportamiento a la corrosión acuosa a alta presión y temperatura. La microestructura resultante de estos tubos, después del proceso de fabricación consiste de granos alargados de  $\alpha_{Zr}$  de estructura hcp ( $< 1\%Nb$ ), de aproximadamente 0.3-0.5  $\mu m$  de espesor, rodeados por una fase metaestable  $\beta_{Zr}$  (bcc) rica en Nb ( $\approx 20\%$ ). Las temperaturas menores que 600°C producen una evolución de la fase  $\beta_{Zr}$  hacia una estructura de equilibrio compuesta por las fases  $\beta_{Nb}$  ( $\approx 85\%$  de Nb) y  $\alpha_{Zr}$ . Las condiciones de la evolución de esta fase puede involucrar una fase intermedia pobre en Nb denominada  $\omega$  y el enriquecimiento en Nb de las zonas próximas a ella. Estos cambios de la microestructura aumentan la resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb de los TP, o sea, la descomposición de la fase  $\beta_{Zr}$  mejora el comportamiento a la corrosión de la aleación. La determinación de las diferencias en la microestructura de los óxidos que se forman en la fase  $\beta_{Zr}$  durante las diferentes etapas de su descomposición puede ayudar a entender el comportamiento a la corrosión del Zr-2.5Nb del TP y a mejorar su performance en servicio.

En el presente trabajo se describe el comportamiento a la corrosión uniforme de cupones de Zr-20Nb con diferentes tratamientos térmicos (TT). Las probetas de Zr-20Nb fueron recocidas a 850°C durante 1 hora y enfriadas en aire, simulando el ciclo térmico del TP cuando es extrudado en caliente. Luego los cupones se envejecen a diferentes temperaturas y tiempos, para inducir diferentes grados de descomposición de la aleación. También se analiza la microestructura de los óxidos crecidos sobre estos cupones, determinando las modificaciones que se producen en la misma como consecuencia de la modificación de la microestructura del material base.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se maquinaron probetas de un tamaño de aproximadamente 20mm x 15mm x 1mm de una chapa de Zr-20Nb. Los tratamientos térmicos de las probetas se realizaron en cápsulas de cuarzo en atmósfera de Ar. A todas las probetas se les realizó un pretratamiento térmico a 850°C durante 1 hora y enfriamiento en aire, que simula el ciclo de extrudado en caliente del TP, luego se les efectuó tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas y tiempos. La Tabla I resume los tratamientos térmicos realizados.

La oxidación se hizo en autoclaves estáticas a 315°C con agua bidestilada degasada y en vapor de agua a 400°C. En la Tabla I se indica las probetas que se ensayaron a 315 y 400°C. Las cinéticas de oxidación se obtuvieron determinando el incremento de peso por unidad de área de las probetas en función del tiempo. Las películas de óxido se analizaron utilizando microsonda electrónica para evaluar la composición de la misma y difracción de rayos X, con radiación de Cu K $\alpha$ , para determinar la microestructura. La morfología de los óxidos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 compara las cinéticas de corrosión de las probetas tratadas a 850°C durante 1 hora sin envejecimiento con las envejecidas a 500°C durante 2.6 y 10 horas, a 400°C durante 72 y 1000 horas, a 550°C durante 1 hora y finalmente a 265°C durante 2200 horas. Las cinéticas de esta figura indican que los tratamientos térmicos de envejecimiento disminuyen la velocidad de corrosión de los cupones para todas las temperaturas y que la resistencia a la corrosión será mayor cuanto mayor sea la duración del mismo para una dada temperatura. Los cupones con TT a 400°C muestran que un envejecimiento de 72 hs es suficiente para producir una disminución importante de la velocidad de corrosión, mientras que la extensión del mismo a 1000 hs sólo produce una pequeña disminución adicional. Es de notar, además, que un TT a una temperatura tan baja como 265°C durante 2200 hs induce una disminución apreciable de la velocidad de corrosión del material. Esta temperatura es la temperatura mínima del refrigerante durante la operación normal del reactor.

La Tabla 2 muestra los incrementos de peso por unidad de área de las probetas ensayadas en vapor de agua a 400°C. Los resultados indican que la velocidad de corrosión de la probeta sin envejecimiento es 2.5 veces mayor que la velocidad de corrosión de la probeta envejecida a 560°C durante 240 horas.

El óxido crecido, para todas las probetas con los diferentes tratamientos térmicos y para todos los tiempos y temperaturas de la oxidación en autoclave, resultó de color negro y muy adherente

Todas las probetas de Zr-20Nb se trataron térmicamente a 850°C durante una hora y luego se enfriaron en aire, lo cual produce un material que está compuesto por una única fase,  $\beta_{Zr}$  metaestable con un contenido de Nb de aproximadamente 20%, como se indica en un trabajo anterior [1]. Los envejecimientos a diferentes temperaturas y tiempos producen la descomposición parcial de esta fase metaestable [2], los cuales pueden analizarse a partir de los diagramas TTT (Transformación-Temperatura-Tiempo) del Zr-19Nb obtenidos por Cheadle y Aldridge [3]. En este trabajo se mostró que luego de un envejecimiento a 500°C durante 2.6 hs la fase  $\beta_{Zr}$  de las probetas se ha descompuesto para dar  $\alpha + \beta_{enr} + \omega$ , mientras que 10 horas de envejecimiento transforman toda la fase  $\omega$  en  $\alpha$  para dar  $\alpha + \beta_{enr}$ . En los cupones envejecidos a 400°C durante 72 y 1000 hs la fase  $\beta_{Zr}$  se ha descompuesto para dar  $\beta_{enr} + \omega$ . El envejecimiento de 1 hora a 550°C descompone la fase  $\beta_{Zr}$  en  $\beta_{enr} + \alpha$  mientras que el envejecimiento a 560°C durante 240 hs conduce a la microestructura de equilibrio  $\alpha_{Zr}$  y  $\beta_{Nb}$ . Finalmente debe señalarse que los cupones tratados a 265°C durante 2200 horas podrían haber alcanzado el campo  $\beta_{enr} + \omega$ . Cheadle y Aldridge [3] indican que la velocidad de transformación a 300°C es muy lenta y que luego de 2000 horas de envejecimiento, la estructura todavía estaba formada por  $\beta_{enr} + \omega$ .

Del análisis de los resultados del párrafo anterior conjuntamente con el de las cinéticas de corrosión de la Fig.1 resulta que para una dada temperatura de envejecimiento, cuanto mayor es la aproximación de la microestructura a la de equilibrio  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ , mayor es la resistencia a la corrosión; también surge que las velocidades de corrosión de las probetas envejecidas a 400°C son menores o iguales que las correspondientes a las envejecidas a 500°C durante 10 hs. En los primeros cupones hay fase  $\omega$  mientras que en los segundos no la hay. Por lo tanto, la presencia de fase  $\omega$  en los cupones no parece deteriorar la resistencia a la corrosión de los mismos como indican Choo y col. [4]. La menor velocidad de corrosión de los cupones envejecidos durante 2200 hs a 265°C respecto de la velocidad de corrosión de los cupones no envejecidos indicaría que en los extremos de entrada y salida de los tubos de presión dentro del reactor, donde el flujo neutrónico es pequeño y la temperatura del refrigerante es de aproximadamente 265°C a la entrada y 315°C a la salida, se inducirá la modificación en la fase  $\beta_{Zr}$  de los mismos lo que disminuirá la velocidad de corrosión en dichas zonas.

El análisis por microsonda electrónica del óxido crecido 24 h en Zr-20Nb TT a 400°C mostró un rápido crecimiento de la señal de oxígeno desde la interfaz metal/óxido hacia la interfaz óxido/medio y la relación [% at]Nb / [% at]Zr se mantuvo aproximadamente constante tanto en el metal como a través del corte transversal del óxido de 3.3  $\mu$ m, indicando que no había una zona de enriquecimiento de Nb en el óxido. Esto mismo fue comprobado mediante mapeados de Zr y Nb realizados con EDS en el corte transversal de la misma probeta [1]. El análisis por XPS de la superficie del óxido crecido en Zr-20Nb sin pretratamiento térmico (cuya microestructura constaba de  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr y  $\beta$ -Nb) durante 192 hs en vapor de agua a 400°C indicó la presencia de óxido de Zr y de Nb. El corrimiento de energía medido para el Nb sugirió la presencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. También el análisis por XPS de la superficie del óxido crecido en Zr-20Nb con el pretratamiento térmico a 850°C, indicó la presencia de óxido de Zr y de Nb con el mismo corrimiento en energía anterior, o sea compatible con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1].

El análisis de rayos X de las probetas oxidadas mostró la presencia de ZrO<sub>2</sub> monoclinico. Se encontró además un pico de difracción con un espaciado interplanar  $d \cong 2.95$  Å ( $2\theta \cong 30^\circ$ ), Figura 2, que no solapa con ningún pico del óxido monoclinico. Este pico fue atribuido a la fase tetragonal en varios trabajos de óxidos crecidos hidrotérmicamente en Zr<sub>y</sub>-4 y Zr-2.5Nb [5,6] y O.T. Woo y col.[7] se lo atribuyen a una fase cuasicúbica (tetragonal con  $c/a \approx 1$ ), cuando estudian el óxido crecido sobre cupones de Zr-20Nb con microestructura  $\beta_{Zr}$ . El pico con  $d \cong 2.95$ -2.96 Å también está presente con alta intensidad en óxidos de Zr-Nb tal como el óxido mixto 6ZrO<sub>2</sub>.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nb<sub>2</sub>Zr<sub>6</sub>O<sub>17</sub>), y otros picos de este óxido mixto se solapan o están muy cercanos con los correspondientes al ZrO<sub>2</sub> monoclinico y tetragonal. Entre  $2\theta \cong 34^\circ$ -35.5° hay varios picos de óxido monoclinico, tetragonal y del óxido mixto muy cercanos y se solapan, lo cual dificulta atribuirlos a una fase o a la otra. Lo mismo ocurre en otras zonas del espectro. Dada la alta concentración de Nb en la aleación estudiada, la presencia de este u otro óxido mixto de Zr y Nb no es descartable. Debe notarse que las muestras analizadas por XPS indicaron la presencia de óxido de Zr y óxido de Nb, es posible que el pico correspondiente a ese espaciado que se encuentra en los diagramas de difracción para estos óxidos crecidos en Zr-20Nb pueda atribuirse, al menos parcialmente, a un óxido mixto de Zr y Nb. La fase Nb<sub>2</sub>Zr<sub>6</sub>O<sub>17</sub> tiene una superestructura cristalina, que varía con la composición desde alrededor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.5ZrO<sub>2</sub> hasta Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 8ZrO<sub>2</sub> [6].

Todas estas fases tienen un pico en  $2\theta \sim 30^\circ$  no permitiendo en nuestro caso establecer cuantas de estas fases están presentes en los óxidos estudiados.

El espectro de difracción de rayos X del óxido correspondiente al cupón con estructura  $\beta_{Zr}$  se muestra en la Figura 2(a). Analizado la zona correspondiente a  $2\theta < 35^\circ$  se observa que la estructura del óxido es compatible con la del óxido mixto ó tetragonal (pico correspondiente (111)t,c) con una pequeña contribución de óxido monoclinico (pico (11-1)m). La presencia de esta pequeña contribución de óxido monoclinico estaría asociada al hecho que durante el proceso de corrosión la microestructura del material base se modifica debido al envejecimiento que se produce en el mismo, se comienzan a formar pequeños núcleos de  $\omega$  sobre los cuales crece la fase monoclinica. La estructura del óxido crecido, a  $400^\circ\text{C}$  en vapor de agua durante 24 hs, sobre un cupón idéntico al anterior, se analizó utilizando el método convencional de difracción de rayos X y con incidencia rasante. Esta última técnica elimina la contribución del material base y permite una mejor identificación de los picos del óxido.

La Figura 3 compara los espectros de rayos X obtenidos por estas dos técnicas. Esta comparación pone de manifiesto la eliminación de los picos del material base en el diagrama rasante de difracción y permite una mejor identificación de los picos del óxido, como se muestra en la Figura. Los picos se identifican suponiendo la presencia de la fase monoclinica (m), la tetragonal (t) y el óxido mixto (c). Los picos pertenecientes sólo a la fase monoclinica son pequeños, (11-1)m, (21-1)m y (20-2)m, mientras que los picos más intensos son los que se identifican como pertenecientes a la fase tetragonal u óxido mixto, o a las tres. Este resultado implicaría que el óxido estaría mayoritariamente compuesto por el óxido mixto o circonia tetragonal. En trabajos recientes Lin y Woo [8,9] analizaron el óxido crecido en Zr-20Nb tanto a  $400^\circ\text{C}$  en vapor como en agua litiada a  $310^\circ\text{C}$  empleando microscopía de transmisión, microdifracción de electrones conjuntamente con microanálisis de las zonas analizadas e informaron que el óxido que se forma en el  $\beta_{Zr}$  es del tipo  $\text{Nb}_2\text{Zr}_{x-2}\text{O}_{2x+1}$ . Esta estructura puede ser considerada como una superestructura formada de subceldas de átomos de metal y oxígeno. Un rasgo interesante del compuesto  $\text{Nb}_2\text{Zr}_{x-2}\text{O}_{2x+1}$  es la habilidad de acomodar variaciones en la concentración de Nb, estas variaciones se encuentran en un rango de concentraciones de Nb que varían entre 28.5 y 16,9 % en peso y x variaría entre 7 y 12 [10]. En el espectro de la Figura 3(b) se identificó el pico (121)c correspondiente a un espaciado de  $d \cong 2.09 \text{ \AA}$  que no lo tiene la fase tetragonal y además el análisis por XPS, mencionado anteriormente, mostró la presencia de óxido de Zr y Nb en la superficie de la película crecida en vapor de agua a  $400^\circ\text{C}$  sobre cupones de Zr-20Nb. Si además, también se tiene en cuenta, que los cupones con esta microestructura tienen la mayor velocidad de corrosión (Figura 1), todo esto indicaría la presencia de un óxido mixto de Zr y Nb, ya que datos informados en la literatura [5,11,12] afirman que cuanto mayor es el contenido de la fase tetragonal menor es la velocidad de corrosión del material. De los argumentos anteriormente expuestos, surge que la estructura del óxido formado correspondería mayoritariamente a la del óxido mixto y una pequeña componente de fase monoclinica.

Los espectros (b) y (c) de la Figura 2 corresponden a cupones que se han envejecido durante 10 hs a  $500^\circ\text{C}$  y 1000 hs a  $400^\circ\text{C}$ . Estos tratamientos térmicos producen la descomposición de la fase  $\beta_{Zr}$  para dar  $(\alpha_{Zr} + \beta_{Zr-\text{enf}})$  en el primer caso y  $(\beta_{Zr-\text{enf}} + \omega)$  en el segundo caso de acuerdo a la literatura [3] y además esto se confirma con la presencia

de los picos de la fase  $\alpha_{Zr}$  indicados en el espectro (b) y con los picos de la fase  $\omega$  señalados en el espectro (c). La comparación de estos dos espectros entre sí y con el (a), correspondiente al cupón sin envejecimiento, indican que la proporción de óxido monoclinico aumenta con la descomposición de la fase  $\beta_{Zr-enr}$ , como se manifiesta a través del crecimiento del pico (11-1)<sub>m</sub> correspondientes a la componente monoclinica del óxido, mientras que el pico del óxido mixto o tetragonal no se modifica o disminuye. Este resultado estaría indicando que el óxido que crece sobre la fase  $\omega$  es monoclinico, Fig. 2(c), y lo mismo ocurre sobre la fase  $\alpha_{Zr}$ , como era de esperarse, Fig. 2(b).

Estos resultados indujeron a analizar y comparar el óxido crecido en una probeta sin envejecimiento con otra donde el envejecimiento fuese lo suficientemente importante como para alcanzar una estructura de equilibrio  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ . Para obtener esta última microestructura, se envejeció durante 240 horas a 560°C a una probeta con pretratamiento de 850°C durante 1 hora. Las probetas con y sin envejecimiento se oxidaron en vapor de agua a 400°C durante 1 día. Los espesores de óxido se resumen en la Tabla 2. La Figura 4 compara los diagramas de difracción de rayos X del óxido crecido en ambas probetas; en éstos además de obtener los picos correspondientes a los óxidos también se observan los correspondientes al material base. En el espectro (a) se ha indicado el pico más importante de la fase  $\beta_{Zr}$  y la presencia de la fase  $\omega$  como resultado del envejecimiento producido durante la oxidación. En el espectro (b) se señalan los picos de las fases  $\alpha_{Zr}$  y  $\beta_{Nb}$ , lo cual indica que la microestructura de la probeta es la de equilibrio o muy próximo a ésta. Estos diagramas muestran que el óxido de la probeta envejecida es mayoritariamente monoclinico con una pequeña proporción de tetragonal como surge claramente de comparar los picos (11-1)<sub>m</sub> y el (111)<sub>t</sub> además de indicar la presencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino, mientras que el óxido de la probeta sin envejecer tiene un diagrama de difracción similar a la de sin envejecer oxidada en agua a 315°C. Este diagrama es el de difracción convencional de la Figura 3 (a), cuando se analiza esta probeta con difracción rasante se encuentra que el óxido estaría mayoritariamente compuesto por el óxido mixto con una pequeña componente de circonia monoclinica. La presencia de una componente tetragonal en el diagrama de difracción de la probeta con microestructura de equilibrio indicaría un crecimiento del óxido similar al informado en la literatura para los Zircalloys o para el Zr-2.5Nb donde en la interfaz óxido/metal crece una capa delgada de fase tetragonal sobre la cual se encuentra una de fase monoclinica.

Estos resultados conjuntamente con los de la Figura 1 y la Tabla 2, indican que la velocidad de corrosión disminuye a medida que el material base se acerca más a una microestructura de equilibrio. Por otro lado del estudio de los óxidos surge que los cupones cuyos óxidos están compuestos por la fase monoclinica y tetragonal (cupones con microestructura de equilibrio) tienen una resistencia a la corrosión mayor que los cupones cuya estructura del óxido es mayoritariamente la que corresponde al óxido mixto (cupones con microestructura  $\beta_{Zr}$ ). El óxido crecido en cupones con microestructuras intermedias es más complejo de interpretar puesto que debido al grado de enriquecimiento de la fase  $\beta_{Zr}$  podemos tener o no la presencia del óxido mixto y además tanto sobre la fase  $\omega$  como sobre la  $\alpha_{Zr}$  puede crecer además de la fase monoclinica también la tetragonal como se indicó arriba, por lo tanto la intensidad del pico (111)<sub>t</sub> podría estar formado tanto por la contribución correspondiente al óxido mixto como por la correspondiente a la fase tetragonal.

## CONCLUSIONES

- Los tratamientos térmicos de envejecimiento realizados disminuyen la velocidad de corrosión del Zr-20Nb, tanto en agua a 315°C como en vapor de agua a 400°C. Cuanto mayor es la aproximación de la microestructura a la de equilibrio  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ , mayor es la resistencia a la corrosión. La presencia de la fase  $\omega$  en el material no deteriora la resistencia a la corrosión de los cupones.
- El análisis realizado por difracción de rayos X indicó que el óxido que crece sobre los cupones con microestructura  $\beta_{Zr}$  tiene una estructura que correspondería mayoritariamente a la de un óxido mixto del tipo  $Nb_2O_5 \cdot 6ZrO_2$  con la presencia de una pequeña componente monoclinica, mientras que en los cupones con envejecimiento intermedio se produce un aumento de la componente monoclinica de los óxidos disminuyendo la componente de óxido mixto. Finalmente cuando el tratamiento térmico de envejecimiento del material produce una microestructura de equilibrio  $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  o cercana a ella, el óxido está compuesto fundamentalmente por  $ZrO_2$  monoclinico con una contribución de fase tetragonal y también de  $Nb_2O_5$ .

## REFERENCIAS

- 1- A.M. Olmedo, R. Bordoni, M. Villegas, P. Koenig , Actas de la XXVII Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires, nov. 2000.
- 2- F. Jaime Solís, R. Bordoni, A.M. Olmedo, M. Villegas, M. Miyagusuku. XXVIII Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires, nov.2001
- 3- B.A. Cheadle, S.A. Aldridge, Journal of Nuclear Materials 47 (1973) 255.
- 4- K.N. Choo, Y.H. Kang, S.I. Pyun, V.F. Urbanic, Journal of Nuclear Materials 209 (1994) 226.
- 5- J.Godlewski, J.P. Gross, M. Lambertin, J.F. Wadier, H. Weidinger, 9<sup>th</sup> Int. Symp.of Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, 1991, p.416.
- 6- A.J.G. Maroto, R. Bordoni, M. Villegas, A.M. Olmedo, M.A. Blesa, A. Iglesias, P. Koenig, Journal of Nuclear Materials 229 (1996) 79.
- 7- O.T. Woo, D.J. Lockwood, Y.P. Lin, V.F. Urbanic, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.357 (1995) 219.
- 8- O.T. Woo, Y.P. Lin, Journal of Nuclear Materials 270 (1999) 376.
- 9- Y.P. Lin, O.T. Woo, Journal of Nuclear Materials 277 (2000) 11.
- 10- R.L. Withers, J.G. Thompson, B.G. Hyde, Acta Crystallogr. B 47 (1991) 166.
- 11- H. Anada, K. Takeda, 11<sup>th</sup> Int. Symp. of Zirconium in the Nuclear Industry sept.1995, ASTM-STP 1295 (1996)
- 12- A.J.G. Maroto, R. Bordoni, A.M. Olmedo, M. Villegas, M. Chocrón, J. Szpunar, IAEA Techn. Committee Meeting on Water Chemistry and Corrosion Control of Cladding and Primary Circuit Compnents in the Czech Republic, oct.1998, IAEA-TECDOC-1128, dec.1999, p.163.

olmedo y col. Caracterización del óxido crecido en Zr-20Nb con diferentes tratamientos térmicos en agua a alta presión y temperatura

Pre-Trat.	Tratamiento Térmico		Oxidación Temp [°C]
	Temp. [°C]	Tiempo [h]	
850oC 1h	---	---	400
	560	240	400
	---	---	315
Enfriado en aire	550	1	315
	500	2.6	315
	500	10	315
	400	72	315
	400	1000	315
	265	2200	315

TABLA 1

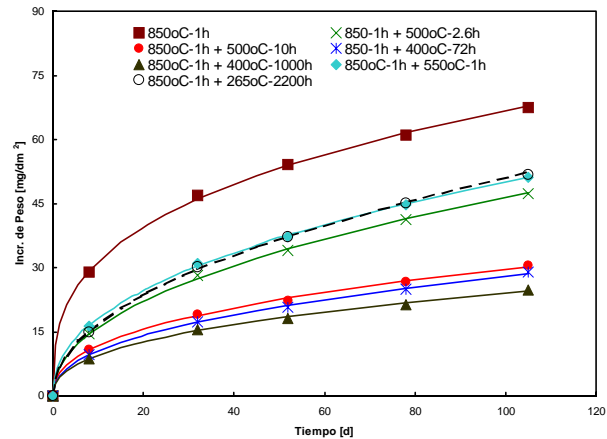


Figura 1. Cinéticas de oxidación a 315°C de cupones con diferentes TT

Pre-Trat.	Tratamiento Térmico		Oxidación Temp [°C]	Tiempo Exposición [d]	Incr. de Peso/Area [mg/dm²]
	Temp. [°C]	Tiempo [h]			
850°C 1h	---	---	400	1	49
Enfriado en aire	560	240	400	1	19

TABLA 2

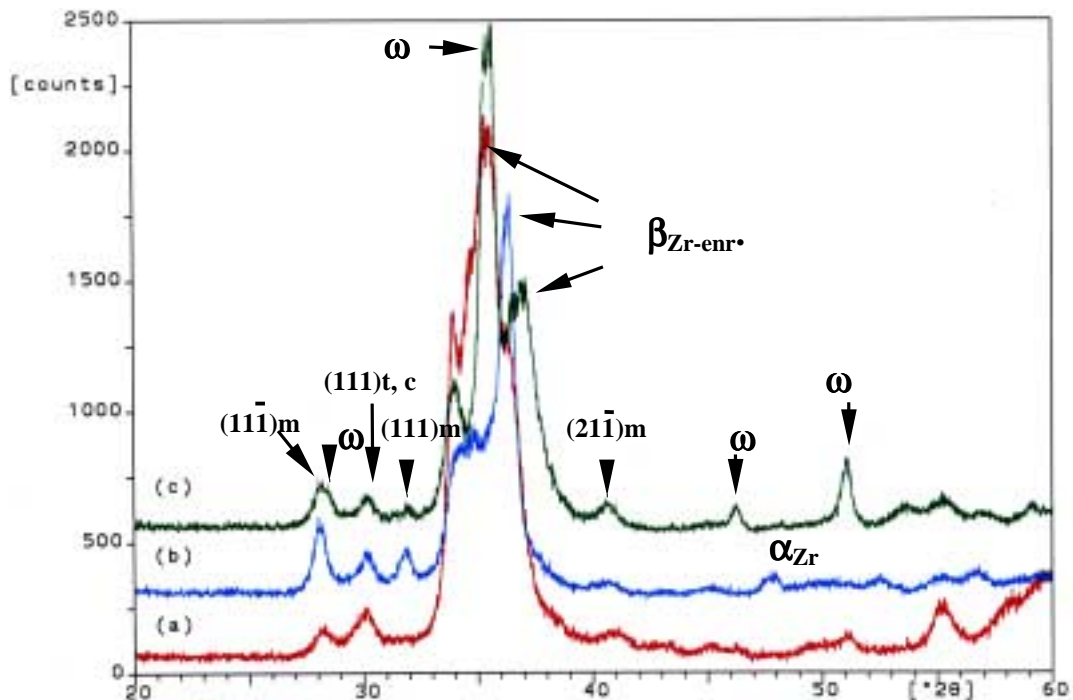


Figura 2. diagramas de difracción del óxido crecido a 315°C durante 105 días con diferentes TT, (a) 850°C-1h, (b) 850°C-1h+ 500°C-10h y (c) 850°C-1h+400°C-1000h.



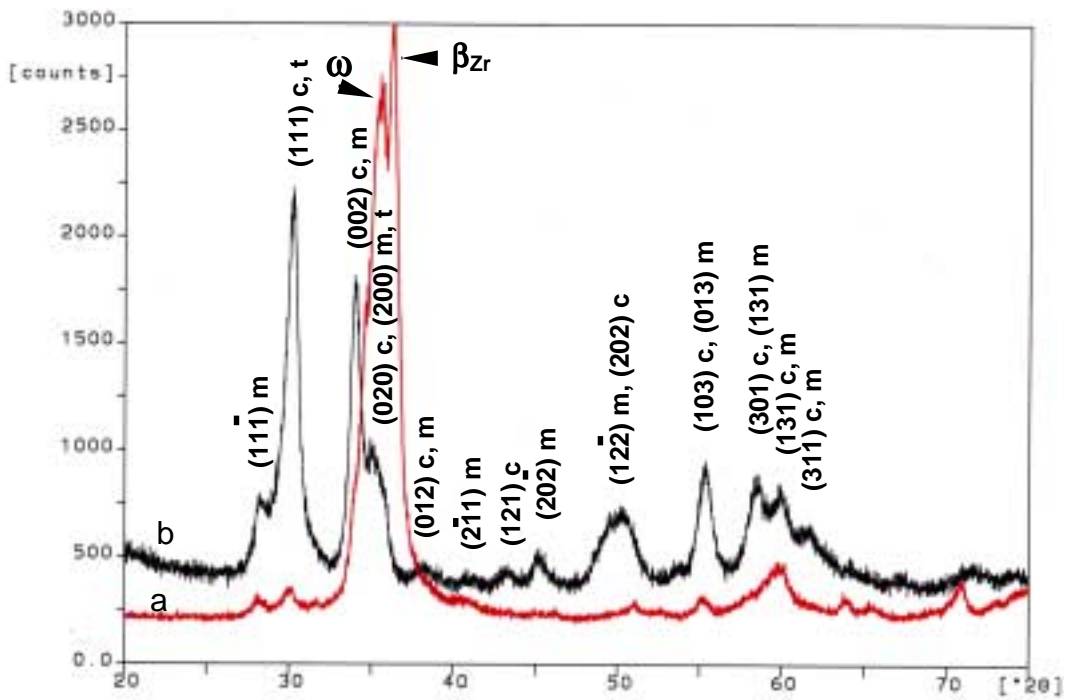


Figura 3. diagramas de difracción correspondientes al óxido crecido a 400°C en vapor de agua durante 1 día sobre un cupón sin envejecimiento, (a) diagrama de difracción convencional, (b) diagrama de difracción rasante- 1°.

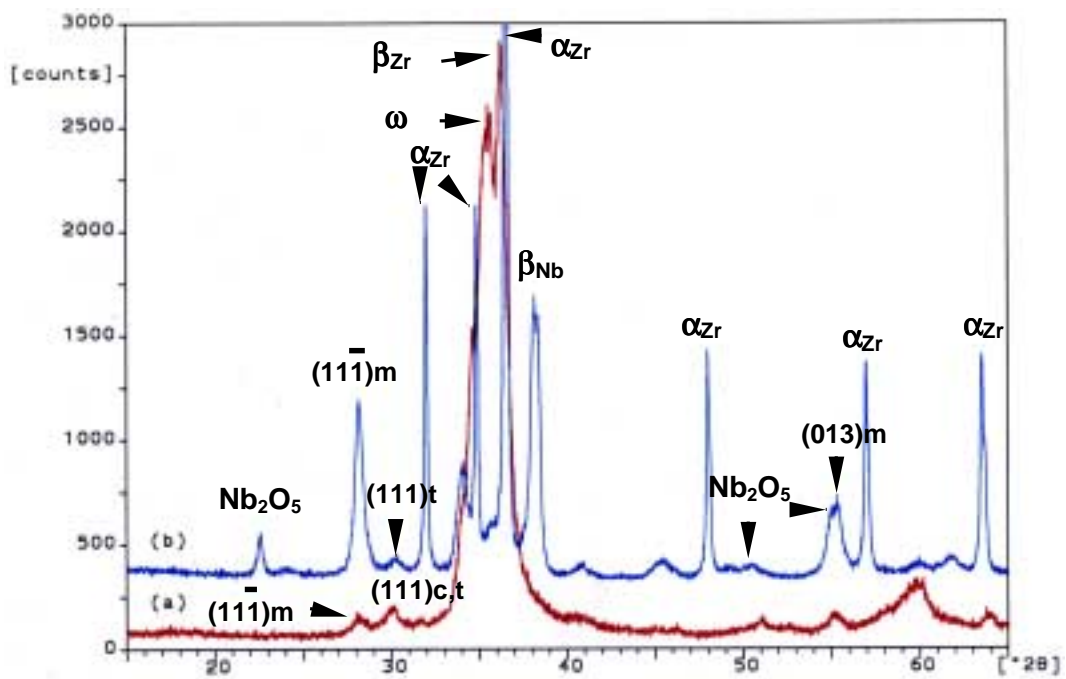


Figura 4. diagramas de difracción del óxido crecido a 400°C durante 1 día con diferentes TT, (a) 850°C-1h, (b) 850°C-1h+560°C-240h