

A. V. Flores, A. G. Gomez, G. A. Juarez, N. Loureiro, R. I. Samper, J. R. Santisteban, M. A. Vicente Alvarez, A. Tolley, A. Condó, R. D. Bianchi, A. D. Banchik, P. Vizcaíno

Typical Zirconium Alloys Microstructures in Nuclear Components

Typische Mikrostrukturen von Zirconiumlegierungen in Komponenten kerntechnischer Anlagen

Received: May 12, 2014

Accepted: July 4, 2014

Eingegangen: 12. Mai 2014

Angenommen: 4. Juli 2014

Übersetzung: E. Engert

Abstract

The different microstructures typically found in nuclear components made of zirconium alloys are discussed in this paper. These include material in a variety of thermo-mechanical conditions, e.g., cold rolled, stress relieved, recrystallized, welded, biphasic, together with minority second phases belonging to the original material or incorporated due to in-service conditions. The anisotropic crystalline structure of zirconium is exploited in microscopical observations by means of polarizer filters that enhance the contrast between different grains, and greatly aid the identifica-

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den unterschiedlichen, in Komponenten kerntechnischer Anlagen aus Zirconiumlegierungen typischerweise auftretenden Mikrostrukturen. Dabei handelt es sich um Werkstoffe mit verschiedenen, durch thermomechanische Behandlung herbeigeführten Zuständen, z.B. kaltgewalzt, spannungsarm gegläht, rekristallisiert, geschweißt, zweiphasig nebst sekundären Minoritätsphasen, die zum Originalwerkstoff gehören oder aufgrund der Betriebsbedingungen enthalten sind. Die anisotrope Kristallstruktur von Zirconium wurde in mikroskopischen Betrachtungen mittels Polarisationsfiltern ausgewertet,

Authors:

Alejandra Viviana Flores, Adrian Guillermo Gomez, Gabriel Alejandro Juarez, Nora Loureiro, Rosa Isabel Samper, Roberto Daniel Bianchi, Abraham David Banchik, Pablo Vizcaíno Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio, CAE, CNEA, Ezeiza, Buenos Aires, Argentina; e-mail: vizcaino@cae.cnea.gov.ar
Javier Roberto Santisteban, Miguel Angel Vicente Alvarez Lab de Neutrones, Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET e Instituto Balseiro, Bariloche, Argentina.
Alfredo Tolley, Adriana Condó Grupo de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET e Instituto Balseiro, Bariloche, Argentina.

tion in most microstructures. Most microstructural variations across a wide range of length-scales, such as those produced by welding processes, can be effectively resolved by traditional optical microscopy (OM). However, some finer microstructures like those found in CANDU¹ (CANada Deuterium Uranium) reactor pressure tube material, or some minority second phase particles like the Zr(Fe,Cr)₂ precipitates in Zircaloy-4 cannot be completely resolved by this technique. Thus, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) are required in such cases. For SEM observations we show the valuable issue of the scale in specific microstructural studies, which allows quantifying microstructural parameters using image analysis. For TEM observations, we have greatly benefited from the electron diffraction diagrams, which have allowed us to investigate the crystalline structure of irradiated second phase particles, which would remain unnoticed to both, OM or SEM observations.

1. Introduction

Metallography is a traditional powerful technique for revealing metallic microstructures and it is perhaps the oldest technique used in metallurgy to characterize the microstructure of metals and alloys. It allows inferring qualitatively mechanical properties, future in service behavior and problems due to the environmental factors which leads to many different types of degradation process.

die den Kontrast zwischen unterschiedlichen Körnern verstärken und bei der Identifizierung der meisten Mikrostrukturen eine große Hilfe sind. Die meisten mikrostrukturellen Varianten, wie beispielsweise solche, die durch Schweißvorgänge entstehen, können in einer großen Bandbreite von Längenskalen anhand der traditionellen optischen Mikroskopie (OM) effizient aufgelöst werden. Einige feinere Mikrostrukturen, wie solche, wie sie im Druckröhrenwerkstoff des CANDU-Reaktors¹ (CANada Deuterium Uranium) auftreten, oder einige sekundäre Minoritätsphasenpartikel wie die Zr(Fe,Cr)₂-Ausscheidungen in Zircaloy-4 können anhand dieser Technik nicht vollständig aufgelöst werden. Daher ist in solchen Fällen der Einsatz von Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erforderlich. Wir beschäftigen uns auf der Basis von REM-Betrachtungen mit dem wichtigen Thema der Skalierung bei bestimmten Mikrostrukturuntersuchungen, durch die Mikrostrukturparameter mittels Bildanalyse quantitativ erfasst werden können. Bei den TEM-Betrachtungen waren uns die Elektronenbeugungsdiagramme sehr nützlich. Sie haben es uns ermöglicht, die Kristallstruktur der bestrahlten Sekundärphasenpartikel zu untersuchen, die sowohl im OM als auch bei einer Betrachtung im REM unbenutzt bleiben würden.

1. Einleitung

Die Metallographie bietet eine leistungsstarke traditionelle Technik, durch die metallische Mikrostrukturen aufgezeigt werden können. Es ist vielleicht die älteste in der Metallurgie eingesetzte Technik zur Charakterisierung der Mikrostruktur von Metallen und Legierungen. Sie ermöglicht das qualitative Ableiten mechanischer Eigenschaften, des zukünftigen zu erwartenden Betriebsverhaltens und der aufgrund von Umweltfaktoren auftretenden Probleme, die zu verschiedensten Arten von Zersetzungs Vorgängen führen.

¹ Canadian invented pressurized heavy water reactor / Kanadischer Druckwasserreaktor

Structural zirconium-base alloys components for nuclear applications are subject to severe reactor operating conditions (temperatures of $\sim 300^\circ\text{C}$, high pressurized water at ~ 100 atm, high neutron fluxes) that lead to several types of degradation mechanisms: corrosion, hydriding, mechanical fragilization, irradiation growth and creep [1–3]. Within this context, metallography provides information to design or improve fabrication routes allowing further optimizations. The same can be said about post-irradiation studies, i. e., hydride morphology, orientation and distribution in the bulk or the oxide layer width and integrity. These are some of its regular applications.

One of the limits of the classic metallography is inherent to the optical microscope (OM) nature: the visible light spectrum. The visible wavelengths limit the resolution to objects of sizes a bit smaller than $1\ \mu\text{m}$. In the zirconium material technologies some components have fine microstructures where grain size is below this limit and cannot be well resolved; this is the case of the Zr-2.5Nb pressure tube microstructure. In the case of the Zircalloys, the second phase particles, regularly of diameters smaller than $1\ \mu\text{m}$ are also hardly observed. In these cases, scanning electron microscopy (SEM) allows to get deeper in the microstructure. Using magnifications from 10 000 to 20 000, SEM resolves the finest microstructures. It is used for quantitative determinations of grain and phase sizes [4].

Finally, it is possible to get deeper reducing more and more the length scale with the use of transmission electron microscopy (TEM), where magnifications of 80 000 to

Bauteile aus Legierungen auf Zirconiumbasis in kerntechnischen Anlagen werden im Reaktor rauen Betriebsbedingungen ausgesetzt (Temperaturen von $\sim 300^\circ\text{C}$, unter Hochdruck stehendes Wasser (~ 100 atm), hohe Neutronenflüsse), die verschiedenartige Degradationsmechanismen einleiten können: Korrosion, Hydrierung, mechanische Schwächung, strahleninduziertes Wachstum und Kriechen [1–3]. In diesem Zusammenhang liefert die Metallographie Informationen zur Entwicklung oder Verbesserung von Fertigungsabläufen, die weitere Optimierungen ermöglichen. Solche wichtigen Informationen können auch durch nach der Bestrahlung stattfindende Untersuchungen z. B. der Hydridmorphologie, der Orientierung und der Verteilung im Grundmaterial oder der Oxidschichtbreite und -Unversehrtheit ermittelt werden, um einige der regelmäßigen Anwendungen metallographischer Techniken zu nennen.

Eine der Grenzen der klassischen Metallographie liegt bedingt in der Natur des Lichtmikroskops bzw. optischen Mikroskops (OM): das sichtbare Lichtspektrum. Die sichtbaren Wellenlängen begrenzen die Auflösung auf Objekte einer Größe von etwas weniger als $1\ \mu\text{m}$. Werkstofftechnisch besitzen einige Zirconiumkomponenten allerdings feine Mikrostrukturen mit Korngrößen unterhalb dieses Grenzwertes, die somit nicht gut aufgelöst werden können. Dies gilt auch für die Zr-2,5-Nb-Mikrostruktur einer Druckröhre. Im Falle von Zircalloys sind die Sekundärphasenpartikel, die regelmäßig Durchmesser von weniger als $1\ \mu\text{m}$ aufweisen, schwer wahrnehmbar. In diesen Fällen ermöglicht die Rasterelektronenmikroskopie (REM) einen tieferen Einblick in die Mikrostruktur. Mit 10 000- bis zu 20 000-facher Vergrößerung können durch REM feinste Mikrostrukturen aufgelöst werden. Das REM wird zur quantitativen Bestimmung von Korn- und Phasengrößen eingesetzt [4].

Schlussendlich ist es mit immer kürzeren Längenskalen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich, noch tiefere Einblicke zu erhalten, wobei 80 000- bis 100 000-fache

100000 are typical. In this case, details inside the grains or grain boundaries of the finest microstructure can be identified, but also its own crystalline structure and orientation. TEM is not a metallographic instrument and cannot be properly considered as it, but from a metallurgical point of view in some sense it closes the magnification scale range needed to develop microstructural studies, adding the crystalline structural information revealed by electron diffraction.

The Zirconium alloys are the best combination of good mechanical properties, low neutron capture cross section, and corrosion resistance. Due to this they are used to fabricate fuel claddings and many different internal structural nuclear reactor components. Depending on the in-service conditions, the microstructures differ between stress relieved to fully recrystallized. These are typically found in fuel claddings of Boiling Water Reactors (BWR), Pressure Water Reactors (PWR) and also in Multi-purpose Applied Physics Lattice Experiment (MAPLE). On the other hand, the neutron economy required in Pressure Heavy Water Reactors (PHWR) leads to the use of thinner walls in the claddings or the fuel channels. Thus, for these applications some stronger microstructures were developed. This is the case of the CANDU type pressure tubes.

IN the present context, The *Department of Zirconium Alloys Technology* of CNEA, Argentina, is involved with the development and qualification of manufacturing process of Zr-based nuclear components, and the characterization and understanding of the degradation mechanisms that occur to such components after service in nuclear power plants or research reactors.

The results described in the present paper, taken from the work performed in our group during the last years, exemplify a variety of

Vergrößerungen typisch sind. In diesem Fall können Details innerhalb der Körner oder Korngrenzen der feinsten Mikrostruktur identifiziert werden aber ebenso die Kristallstruktur und seine Orientierung. Das TEM ist im eigentlichen Sinne kein metallographisches Gerät. Aus metallurgischer Sicht allerdings schließt es in gewisser Weise die Vergrößerungslücke in einem Skalenbereich, der erforderlich ist, um Mikrostrukturuntersuchungen zu entwickeln, und liefert durch Elektronenbeugung zusätzliche Informationen zu Kristallstrukturen.

Die Zirkoniumlegierungen bieten eine optimale Kombination aus guten mechanischen Eigenschaften, niedrigem Neutroneneinfangsschnitt und Korrosionsbeständigkeit. Daher werden sie eingesetzt, um Brennstoffhüllen und zahlreiche verschiedene interne Baukomponenten des Nuklearreaktors zu fertigen. Je nach Betriebsbedingungen variieren die Mikrostrukturen zwischen spannungsarm gegläht und vollständig rekristallisiert. Sie finden sich typischerweise in Brennstoffhüllen von Siedewasserreaktoren (SWR), Druckwasserreaktoren (DWR) und ebenso beim MAPLE-Experiment (Multi-Purpose Applied Physics Lattice Experiment, etwa: Mehrzweck-Gitterexperiment der angewandten Physik). Andererseits führt die in Druckschwerwasserreaktoren (DSWR) geforderte Neutronenökonomie zum Einsatz dünnerer Wände in den Hüllen oder bei den Brennelementkanälen. Daher wurden für solche Anwendungen einige festere Mikrostrukturen entwickelt, wie z.B. für Druckröhren des CANDU-Typs.

In diesem Zusammenhang beschäftigt sich die *Abteilung für Zirkoniumlegierungstechnik* der CNEA in Argentinien mit der Entwicklung und Qualifizierung des Fertigungsprozesses für Zr-Basis-Komponenten in Kerneinbauten und der Charakterisierung und dem Verständnis der Zersetzungsmechanismen, die nach dem Einsatz in Atomkraftwerken oder in Forschungsreaktoren bei solchen Komponenten auftreten.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen und aus der Arbeit unserer Gruppe in den letzten Jahren resultierenden Ergebnisse veran-

problems on which microscopical observations have been key to be able respond to technological demands of our institution.

2. Experimental Details

2.1 Materials

There are a variety of zirconium alloys microstructures selected for the specific in service conditions. Fully recrystallized microstructures are an option for components that are not subjected to large loads in-service. On the other hand, for load-bearing or very thin components a stress relieved microstructures are normally used. For instance, for the rather thin (~0.5 mm) Zircaloy-4 fuel claddings, the cold worked (CW) material is subsequently heat-treated at ~500°C for a few hours.

In the case of the CANDU pressure tubes, the particular Zr-2.5Nb microstructure is defined by a high temperature extrusion process (~825°C). It consists of ~90% hcp α -Zr, containing less than 1% Nb and ~10% metastable bcc β -Zr containing approximately 20% Nb. The stress relieve thermal treatment is made at 400°C for 24 h. During it, β -Zr partially transforms to β -Nb (~95% Nb) and contains the metastable ω -phase and the enriched β -Zr (~50% Nb) [5].

Finally, in many cases welded unions are needed. Thus, there are welding structures in fuel assemblies and in fuel channels of different reactor types, PWR, PHWR, MAPLE, etc.

2.2 Specimen Preparation

After the samples are cut from a piece of a component using a diamond disc cutter, metallographic specimens are mounted in acrylic or epoxy resin and then polished using SiC papers of different grids. The process starts using paper of 180 grids up to 1200 grids, it continues using microid

schaulichen eine Vielzahl an Problemen, bei denen es mikroskopische Betrachtungen ermöglichen, den technologischen Anforderungen unserer Einrichtung gerecht zu werden.

2. Experimentelle Details

2.1 Werkstoffe

Für die spezifischen Betriebsbedingungen wurde eine Vielzahl an Mikrostrukturen von Zirkoniumlegierungen ausgewählt. Vollständig rekristallisierte Mikrostrukturen sind eine Option für Komponenten, die im Betrieb nicht erheblichen Belastungen ausgesetzt werden. Andererseits wird für tragende oder sehr dünne Komponenten normalerweise auf spannungsarm gegläute Mikrostrukturen zurückgegriffen. Für die eher dünnen (~0,5 mm) Zircaloy-4 Brennstoffhüllen wird beispielsweise der kaltverformte Werkstoff (cold worked, CW) anschließend bei ~500°C einige Stunden lang wärmebehandelt.

Im Fall der CANDU-Druckröhren wird die spezielle Zr-2,5Nb-Mikrostruktur über einen Hochtemperaturrextrusionsvorgang (~825°C) definiert. Sie besteht zu ~90% aus hcp α -Zr mit weniger als 1% Nb und ~10% metastabilem krz β -Zr, das etwa 20% Nb enthält. Der Werkstoff wird 25 Stunden lang bei 400°C spannungsarm gegläut. Dabei wird β -Zr teilweise zu β -Nb (~95% Nb) verwandelt und enthält die metastabile ω -Phase und das angereicherte β -Zr (~50% Nb) [5].

Schließlich sind in vielen Fällen Schweißverbindungen erforderlich. So finden sich in Brennelementen und in Brennelementkanälen verschiedener Reaktortypen (DWR, DSWR, MAPLE, etc.) Schweißkonstruktionen.

2.2 Probenpräparation

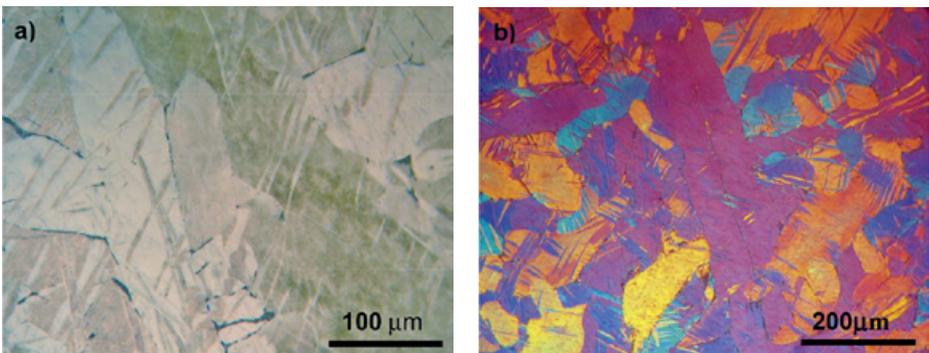
Nachdem die metallographischen Proben mit einem Schneidwerkzeug mit Diamantscheibe aus einem Komponentenstück geschnitten wurden, wurden sie in Acryl- oder Epoxidharz gebettet und dann mittels SiC-Papieren verschiedener Körnungen poliert. Der Prozess beginnt mit den Körnungen 180 bis zu 1200.

diamond compound of ~ 1 to $5 \mu\text{m}$ or SiC papers of 2400–4000 grids, which give excellent results for zirconium alloys. After, the specimen is chemically etched using a solution of nitric acid (47%), distilled water (50%) and hydrofluoric acid ($\sim 3\%$). A final washing with alcohol/acetone and drying with hot air leads the specimen ready for metallographic observations.

In many of the zirconium microstructures there is an additional step which is usually applied, that is, anodizing the specimen. The anisotropy of the hexagonal metals like zirconium ($\alpha\text{-Zr hcp}$ at room temperature) gives additional help to improve the definition of the microstructure. Depending on the orientation of the grains; the oxide grows at different rates producing layers of different widths. If the OM is equipped with Polarizer filters, some wavelengths of the polarized light disappear in the light reflected by the sample. Due to this, grains and twins are observed in a variety of colors, Figs. 1a and 1b. Anodizing is an electrolytic process being the metallographic specimen the anode and an electrode of stainless steel the cathode, both immersed in an di-

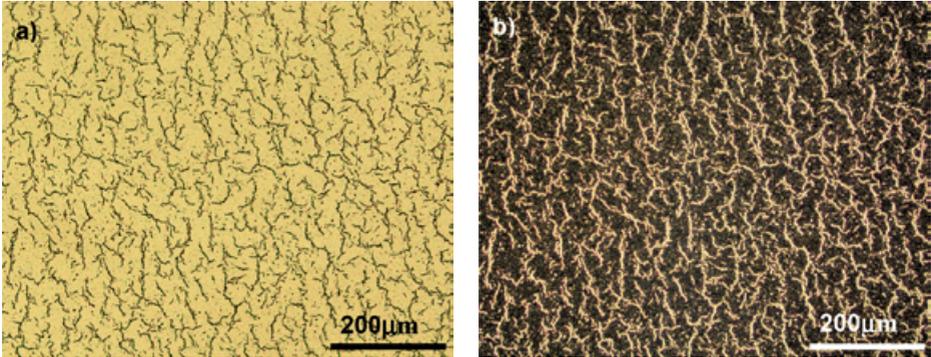
Weitergearbeitet wird mit einer ~ 1 bis $5 \mu\text{m}$ Diamantkomponente oder SiC-Papieren mit einer Körnung von 2400 bis 4000, wobei für Zirconiumlegierungen ausgezeichnete Ergebnisse erzielt werden. Hiernach wird die Probe mit einer Lösung aus Salpetersäure (47%), destilliertem Wasser (50%) und Flusssäure ($\sim 3\%$) chemisch geätzt. Eine abschließende Reinigung mit Alkohol/Aceton und Trocknung mit heißer Luft hinterlässt eine für metallographische Betrachtungen geeignete Probe.

Häufig wird bei Zirconium-Mikrostrukturen ein zusätzlicher Schritt ausgeführt: die anodische Oxidation der Probe. Die Anisotropie von hexagonal strukturierten Metallen wie Zirconium ($\alpha\text{-Zr hCP}$ bei Raumtemperatur) wirkt bei der Verbesserung der Mikrostrukturdefinition unterstützend. Je nach Kornorientierung wächst das Oxid mit verschiedenen Geschwindigkeiten und bildet Schichten unterschiedlicher Breite aus. Ist das OM mit Polarisationsfiltern ausgestattet, verschwinden einige Wellenlängen des polarisierten Lichts im von der Probe reflektierten Licht. Daher können Körner und Zwillinge in verschiedensten Farben beobachtet werden (Bilder 1a und 1b). Die anodische Oxidation ist ein elektrolytischer Prozess, bei dem die metallographische Probe die Anode bildet, während rostfreier Stahl die Kathode bildet. Beide wer-



Figs. 1a and b: As-cast microstructure of a Zircaloy-4 ingot: a) using natural light; b) using Polarizer filters (50 \times).

Bilder 1a und b: Mikrostruktur eines Zircaloy-4-Barrens im Gusszustand: a) mit natürlichem Licht; b) unter Verwendung von Polarisationsfiltern (50 \times).



Figs. 2a and b: Hydrides revealed in a Zircaloy-4 cladding microstructure: a) bright field; b) dark field (100×).

Bilder 2a und b: In einer Mikrostruktur einer Zircaloy-4-Hülle zum Vorschein gebrachte Hydride: a) Hellfeld; b) Dunkelfeld (100×).

luted solution of sulphuric acid (H_2SO_4) in distilled water.

For revealing second phases like hydrides, a first chemical etching must be followed by a second one using a solution of nitric acid (47%), lactic acid (50%) and hydrofluoric acid (~3%). By sprinkling the surface a few minutes, hydride platelets are selectively dissolved. In order increase the contrast often is convenient to use the OM in the dark field mode, Figs. 2a and 2b.

Finally, for TEM observations the specimens needs to be reduced to thin foils using a diamond disc cutter and standard mechanical polishing. After this they are prepared using the double jet technique, with a solution of 10% of perchloric acid in methanol at $-30^\circ C$.

den in eine verdünnte Lösung aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und destilliertem Wasser getaucht.

Um Sekundärphasen wie Hydride freizulegen, muss nach einer ersten chemischen Ätzung eine zweite Ätzung mit einer Lösung aus Schwefelsäure (47%), Milchsäure (50%) und Flusssäure (~3%) erfolgen. Durch das mehrminütige Besprengen der Oberfläche werden Hydridplättchen gezielt aufgelöst. Oftmals ist es zur Verstärkung des Kontrasts zweckmäßig, das OM im Dunkelfeldmodus zu betreiben (Bilder 2a und 2b).

Für die Betrachtung im TEM müssen die Proben zu dünnen Folien reduziert werden. Hierfür wird ein Schneidwerkzeug mit Diamant-trennscheibe eingesetzt und standardmäßig poliert. Hiernach werden sie mit der Doppel-Jet-Technik mit einer Lösung aus 10% Perchlorsäure in Methanol bei $-30^\circ C$ präpariert.

3. Results and Discussion

3.1 Microstructures in Fuel Cladding Materials

The nuclear power plants installed in Argentina are Pressure Heavy Water Reactors (PHWR). The burn up of the Atucha I

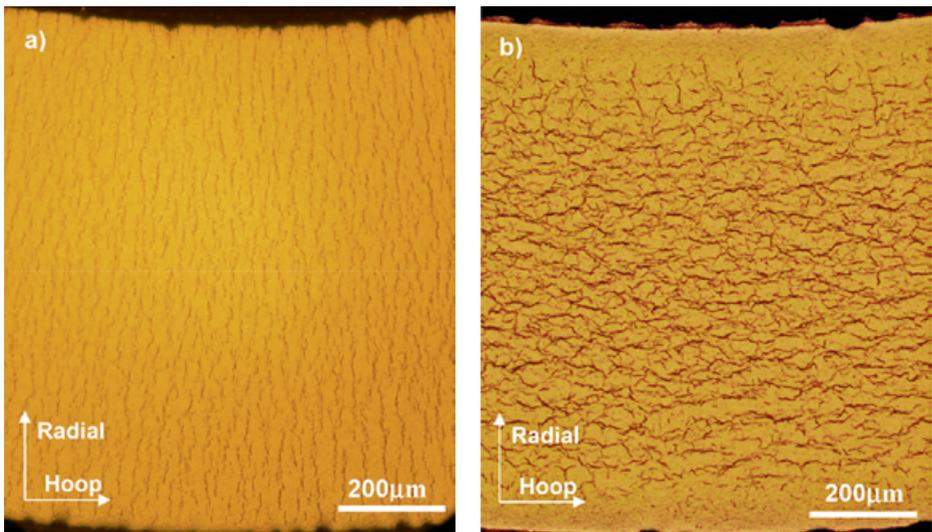
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Mikrostrukturen in Brennstoffhüllrohrmaterialien

Die in Argentinien stehenden Atomkraftwerke sind Druckschwerwasserreaktoren (DSWR). Die Abbrandrate des Kraftwerks Atucha I

fuels is 12 MWd/tnU. For these low levels the alloy typically used is Zircaloy-4 with a stress relieved microstructure. In the last stage of the manufacturing process, the cold rolling machine regularly achieves CW levels between 50 and 70%. In addition to the final geometric requirements, CW also defines several material properties: mechanical, crystallographic (texture) and also the orientation of the hydrides, a fragile planar phase which gradually precipitates in the matrix after some time in the reactor due to the hydrogen pick up [1, 2]. The manufacturing process keeps them oriented in the hoop direction preventing crack propagation in the radial direction, a likely consequence for a tube which is under internal hydrostatic pressure like a fuel clad.

liegt bei 12 MWd/tnU. Für diese niedrigen Niveaus wird typischerweise die Legierung Zircaloy-4 mit einer spannungsarmen Mikrostruktur eingesetzt. In der letzten Stufe des Fertigungsprozesses erreicht die Kaltwalzmaschine regelmäßig Kaltumformungsgrade von zwischen 50% und 70%. Zusätzlich zu den letztendlichen geometrischen Anforderungen definiert die Kaltumformung auch verschiedene Werkstoffeigenschaften: sowohl mechanische, kristallographische (Textur) Eigenschaften als auch die Orientierung der Hydride, eine zerbrechliche planare Phase, die aufgrund der Wasserstoffaufnahme nach einer gewissen Zeit im Reaktor nach und nach in der Matrix ausgeschieden wird [1, 2]. Beim Fertigungsprozess bleiben diese in Umfangsrichtung ausgerichtet, was eine Rissausbreitung in radialer Richtung verhindert, eine wahrscheinliche Folge für eine Röhre, die, wie beispielsweise eine Brennstoffhülle, unter hydrostatischem Innendruck steht.



Figs. 3a and b: a) radial hydrides in a tube after the first step of the manufacturing process; b) hoop hydrides at the penultimate step of the process (50×).

Bilder 3a und b: a) radiale Hydride in einer Röhre nach dem ersten Fertigungsschritt; b) Hydride in Umfangsrichtung beim vorletzten Verfahrensschritt (50×).

In order to determine the hydride orientation morphology an individual hydride platelet is defined as a platelet traversing only one grain or one segment of a grain boundary. The orientation of each individual hydride is measured metallographically (using adequate software²) and it is calculated the fraction of hydrides forming an angle between 48° and 90° respect to the hoop direction [6]. If the compressive (radial) deformation rules the final stage of the manufacturing process, hydrides will precipitate as platelets oriented in the hoop direction instead of the radial, as occur in intermediate steps of the metallurgical process [7], Figs. 3a and 3b.

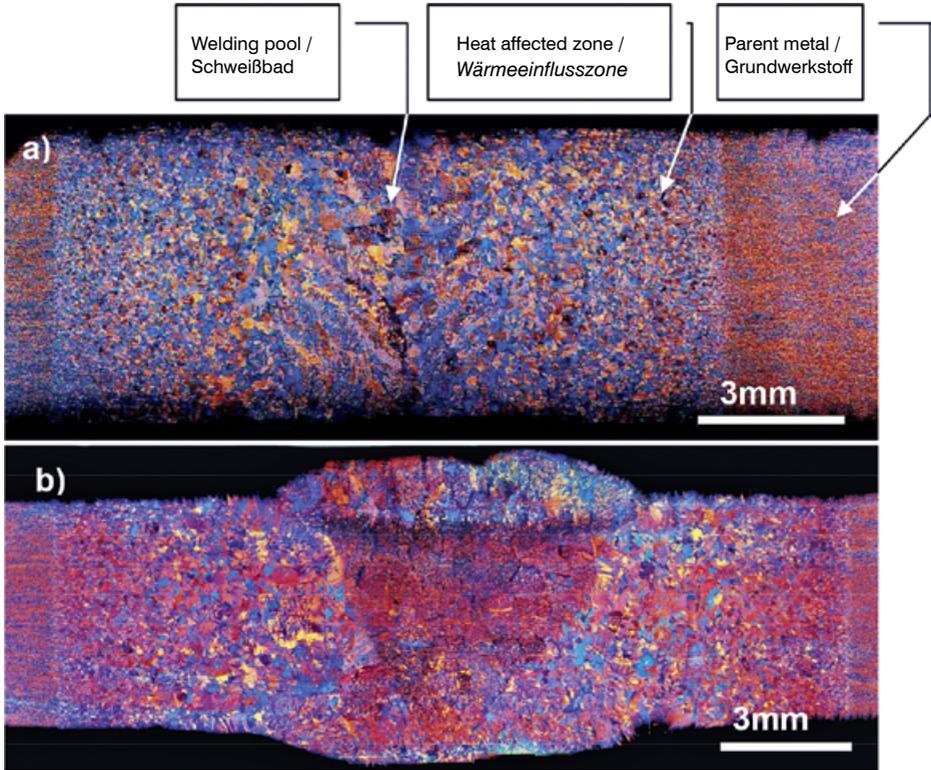
3.2 The Welding Structures in Zirconium Alloys

Although welding microstructures are not desirable due to an overall degradation in mechanical properties, welded unions are ubiquitously present in structural components and fuel bundles. As an example, Fig. 4a shows a combined metallography image of two Zircaloy-4 plates joined by variable polarity plasma arc (VPPA) welding. The original warm-rolled Zircaloy-4 plates have 6 mm thickness, and were produced by Wah-Chang, USA. Fig. 4a shows an equivalent combined metallography image of two other plates of identical material and geometry, but this time joined by TIG welding. These welds reproduce the geometry of welds used for the manufacture of the neutron reflector vessel of the OPAL nuclear research reactor built in Lucas Heights, Australia by INVAP SE [8]. Optical micrography clearly reveals the similarities and differences between both welding processes. Using the lowest OM magnification ($50\times$) only the welding pool microstructure is resolved, where the shadows of the grain boundaries of the

Um die Morphologie der Hydridorientierung zu ermitteln, wird ein einzelnes Hydridplättchen als Plättchen definiert, das sich lediglich über ein Korn oder ein Korngrenzensegment erstreckt. Die Orientierung jedes einzelnen Hydrids wird metallographisch (mit Hilfe einer geeigneten Software gemessen²) und der Anteil der Hydride, die einen Winkel von zwischen 48° und 90° zur Umfangsrichtung bilden, wird berechnet [6]. Dominiert in der letzten Fertigungsstufe die Druckverformung (radiale Verformung), werden Hydride als Plättchen mit einer Orientierung in Umfangsrichtung anstatt in radialer Richtung ausgeschieden, wie es in Zwischenschritten des metallurgischen Prozesses vorkommt [7], Bilder 3a und 3b.

3.2 Schweißstrukturen in Zirconiumlegierungen

Auch wenn Schweißmikrostrukturen aufgrund einer allgemeinen Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften nicht wünschenswert sind, sind Schweißverbindungen in Bauteilen und Brennelementbündeln allgegenwärtig. Bild 4a zeigt beispielhaft eine kombinierte metallographische Aufnahme zweier Zircaloy-4-Platten, die durch Plasmalichtbogen-schweißen mit wechselnder Polarität (Variable Polarity Plasma Arc Welding, VPPAW) miteinander verbunden wurden. Die originalen, warmgewalzten, 6 mm dicken Zircaloy-4-Platten wurden in Wah-Chang, USA, hergestellt. Bild 4b zeigt eine entsprechend kombinierte Aufnahme zweier anderer Platten eines identischen Werkstoffes und gleicher Geometrie. In diesem Fall wurden sie jedoch WIG-verschweißt. Diese Schweißnähte bilden die Geometrie von Schweißnähten nach, wie sie zur Herstellung des in Lucas Heights, Australien, vom Unternehmen INVAP SE erstellten Neutronenreflektorbehälters des OPAL-Forschungsreaktors angefertigt wurden [8]. Durch Lichtmikroskopie werden Ähnlichkeiten und Unterschiede der beiden Schweißverfahren

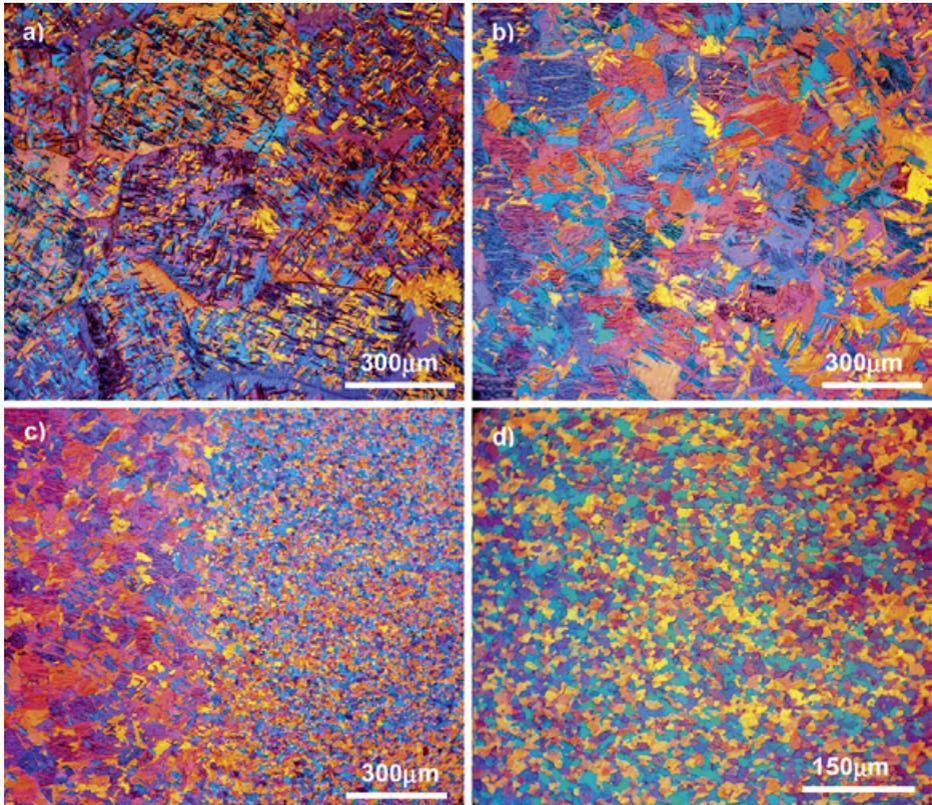


Figs. 4a and b: a) plasma welding of two Zircaloy-4 sheets. Three zones are observed: the welding pool, the heat affected zone and the parent metal microstructures; b) TIG welding of two similar sheets. The weld bead is more extended and also the HAZ, increasing the discontinuity in the material properties.

Bilder 4a und b: a) Plasmaschweißnaht zweier Zircaloy-4-Platten. Drei Bereiche sind zu erkennen: das Schweißbad, die Wärmeeinflusszone und die Mikrostruktur des Grundwerkstoffs; b) WIG-Schweißnaht zweier gleichartiger Platten. Sowohl die Schweißnaht als auch die WEZ sind ausgedehnter, was eine Verstärkung der Diskontinuität bei den Werkstoffeigenschaften zur Folge hat.

high temperature cubic β -Zr phase are observed. However, OM can resolve all the zones affected by the process: welding pool, the heat affected zone (HAZ) which can be divided in two: one where the temperature exceeded the α/β transition (863°C in pure zirconium) and a second where temperature were close but under this line and finally the parent metal microstructure. Fig. 4a shows a similar image obtained by TIG. A complete and detailed

deutlich. Bei Einstellung der geringsten OM-Vergrößerung ($50\times$) wird lediglich die Mikrostruktur des Schweißbades aufgelöst, wobei die Schatten der Korngrenzen der kubischen Hochtemperaturphase β -Zr zu erkennen sind. Mittels OM können allerdings alle vom Prozess betroffenen Bereiche aufgelöst werden: das Schweißbad und die Wärmeeinflusszone (WEZ), die unterteilt werden kann in eine Zone, in der die Temperatur über den Grenzwert des α/β -Übergangs (863°C in reinem Zirkonium)



Figs. 5a to d: a) microstructure at the welding pool (100×), the shadow of the previous β -grains are observed containing Widmanstätten needles (α -Zr); b) heat affected zone beyond the pool (HAZ). This material did not melt but it was in the β region, Widmanstätten and grains of smaller size are observed (100×); c) transition from between the HAZ to the parent metal (100×); d) parent metal (200×), a fully recrystallized microstructure (G.S. 20 μ m).

Bilder 5a bis d: a) Mikrostruktur des Schweißbades (100×), der Schatten der früheren β -Körner mit darin enthaltenen Widmannstätten-Nadeln (α -Zr) ist zu erkennen; b) Wärmeeinflusszone unterhalb des Schweißbades (WEZ). Dieses Material ist nicht geschmolzen, befand sich aber im β -Bereich. Widmannstätten-Strukturen und Körner kleinerer Größe sind zu erkennen (100×); c) Übergang von der WEZ zum Grundwerkstoff (100×); d) Grundwerkstoff (200×), eine vollständig rekristallisierte Mikrostruktur (Korngröße 20 μ m).

sequence of the welding microstructures is shown in Fig. 5a, b, c and d.

hinausging, und eine zweite Zone, in der die Temperatur zwar nahe dieses Grenzwertes, aber dennoch darunter lag, und schlussendlich die Mikrostruktur des Grundwerkstoffes. Bild 4b zeigt eine ähnliche Aufnahme, die eine WIG-Schweißnaht abbildet. Eine vollständige und detaillierte Abfolge der Schweißstrukturen wird in den Bildern 5a, b, c und d aufgezeigt.

Metallography is regularly used in the evaluation of welding process. It is useful to detect any type of inclusions, pores and micro-cracks, which increases the weakness of the structure. The technique provides a plain comprehension of the quality of each welding process, as can be concluded looking at the differences of the Plasma and TIG weld beads in Fig. 4.

3.3 Second Phases: Irradiation Effects

The presence of second minority $Zr(Fe,Cr)_2$ phases in Zircaloy-4 provide corrosion stability for this alloy, somewhat essential when components must remain many years in the reactor or operate under extremely severe conditions as high burn up fuel claddings ($> 50 \text{ MWd/tUO}_2$). In the nineties it was discovered that these second phase particles (SPPs) goes through unexpected phase transformations under neutron irradiation, which affect the corrosion behavior of the alloy [9–11].

In Zircaloy-4 these precipitates are hardly visible using optical microscopy, as can be concluded looking at the small particles inside the grains in Fig. 6a. The resolution is improved using SEM, but looking at Fig. 6a it becomes clear that chemical etching takes away part of the precipitates from the matrix.

Fig. 6c shows a $Zr(Fe,Cr)_2$ SPP in unirradiated Zircaloy-4, its size distribution of SPPs lies between 0.2 and 0.5 μm , but TEM gives also additional information: Fig. 6a is a micrograph of unirradiated Zircaloy-4 and Fig. 6c shows one SPP and its structure (Selected Area Diffraction, SAD) while Fig. 6d shows an irradiated SPP from the neutron irradiated Zircaloy-4 of Fig. 6b (10^{22} neutrons/cm²). In this case the SAD diagram a ring is observed instead of spots,

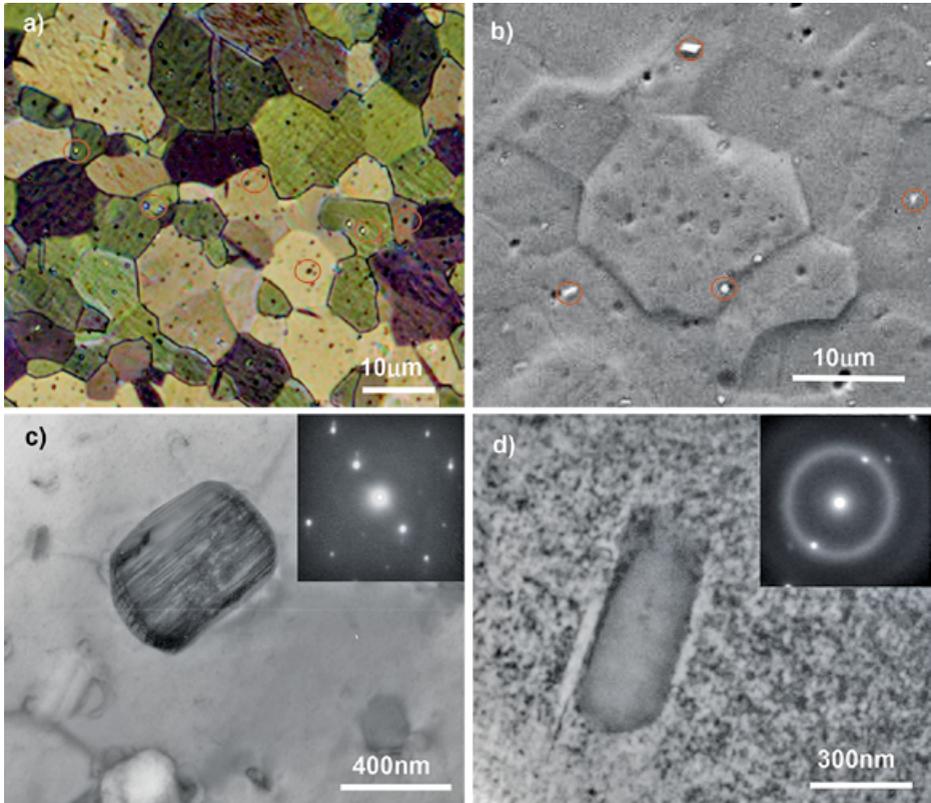
Metallographische Verfahren werden in der Auswertung von Schweißprozessen regelmäßig eingesetzt. Es ist zweckmäßig, jegliche Art von Einschlüssen, Poren und Mikrorissen zu erkennen, die die Struktur weiter schwächen können. Diese Technik erlaubt ein eingehendes Verständnis der Qualität jedes einzelnen Schweißprozesses, wie es bei der Betrachtung der Unterschiede zwischen den Plasma- und WIG-Schweißnähten in Bild 4 deutlich wird.

3.3 Sekundärphasen: Auswirkungen der Strahlung

Das Vorhandensein von sekundären $Zr(Fe,Cr)_2$ -Minoritätsphasen in Zircaloy-4 verleiht dieser Legierung Korrosionsstabilität, die mehr oder weniger wesentlich ist, wenn Komponenten viele Jahre im Reaktor verbleiben müssen oder unter extrem rauen Bedingungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Brennstoffhüllen bei hohem Abbrand ($> 50 \text{ MWd/tUO}_2$). In den Neunzigern wurde entdeckt, dass Partikel dieser Sekundärphasen (SPP) unter Neutronenbestrahlung unerwartete Phasenumwandlungen durchlaufen, die das Korrosionsverhalten der Legierung beeinträchtigen [9–11].

In Zircaloy-4 sind diese Ausscheidungen mit einem optischen Mikroskop kaum erkennbar, wie es bei Betrachtung der kleinen Partikel innerhalb der Körner in Bild 6a deutlich wird. Die Auflösung wird unter Einsatz eines REM verbessert, bei Betrachtung von Bild 6b ist jedoch zu erkennen, dass chemisches Ätzen einen Teil der Ausscheidungen von der Matrix löst.

Bild 6c zeigt ein $Zr(Fe,Cr)_2$ -SPP in unbestrahltem Zircaloy-4. Die Größenverteilung ihrer SPPs liegt bei zwischen 0,2 und 0,5 μm . Zudem liefert das TEM zusätzliche Informationen: Bild 6a zeigt die mikroskopische Aufnahme eines unbestrahlten Zircaloy-4 und Bild 6c zeigt einen ihrer SPP und die Struktur mittels Feinbereichsbeugung (Selected Area Diffraction, SAD), während Bild 6d einen bestrahlten SPP der neutronenbestrahlten Zircaloy-4 des Bilds 6b (10^{22} Neutronen/cm²)



Figs. 6a to d: Fully recrystallized Zircaloy-4: a) grains and twins are well resolved ($1000\times$) but $Zr(Fe,Cr)_2$ second phases are hardly observed (red circles); b) a higher magnification (SEM) image of neutron irradiated Zircaloy-4, SPPs are better resolved but apparently no difference is observed; c) unirradiated SPP (TEM), SAD diagram shows its crystalline structure; d) irradiated SPP, the aspect is different and SAD diagram shows that the particle is amorphous.

Bilder 6a bis d: Vollständig rekristallisiertes Zircaloy-4: a) Körner und Zwillinge sind gut aufgelöst ($1000\times$) aber $Zr(Fe,Cr)_2$ -Sekundärphasen sind schwer zu erkennen (rote Kreise); b) eine SEM-Aufnahme mit stärkerer Vergrößerung einer neutronenbestrahlten Zircaloy-4. SPPs werden besser aufgelöst, allerdings ist offensichtlich kein Unterschied zu erkennen; c) nicht bestrahlter SPP (TEM). Das Feinbereichsbeugungsdiagramm zeigt seine kristalline Struktur; d) bestrahlter SPP. Das Erscheinungsbild unterscheidet sich und das Feinbereichsbeugungsdiagramm zeigt auf, dass der Partikel amorph ist.

which indicate that the SPP becomes amorphous due to irradiation. This information cannot be supposed from the same irradiated SPPs observed in the SEM image of Fig. 6b.

abbildet. Hier zeigt das SAD-Diagramm einen Ring anstelle von Spots, was ein Zeichen dafür ist, dass der SPP unter der Strahlungseinwirkung amorph wird. Diese Annahme kann bei Betrachtung der gleichen bestrahlten SPPs in der REM-Aufnahme (Bild 6b) nicht abgeleitet werden.

3.4 Second Phases: Stress Effects

Hydrogen solubility is about ~ 80 ppm at reactor operating temperatures (300°C). Beyond this concentration, hydride precipitation starts [12, 13]. As pointed before, hydride orientation under no load is controlled by the manufacturing process. However, hydride orientation is affected by external loads found in service. Hence, during normal operation hydride orientation results from the interaction between two factors:

- i) the crystallographic orientation and dislocation structures resulting from manufacturing and
- ii) the direction and magnitude of the stresses found in service [6, 13].

Although the manufacturing process ensures hoop orientation, the presence of stress concentrator in a component may radically change the orientation of hydrides. An example of such reorientation is shown in Fig. 7a, a dark field OM image of hydrides surrounding a pre-cracked notched specimen of a CANDU pressure tube after a delay hydrogen cracking test (DHC). The specimen is a cantilever type shown in Figs. 7b and 7c. Specimen and test are designed to measure the stress intensity factor that determine the arrest of a crack growing due to delay hydride cracking phenomenon and are described elsewhere [14].

The stress applied to the pre-cracked specimen produces a reorientation of the hydrides in the cooling stage of a thermal cycle in which at least, part of the hydride content dissolves. As a result, hydrides affected by the stress field precipitate re-oriented surrounding the pre-crack, as it is revealed by Figs. 7a and 7b, resembling a "dipole field". Far from the pre-crack and

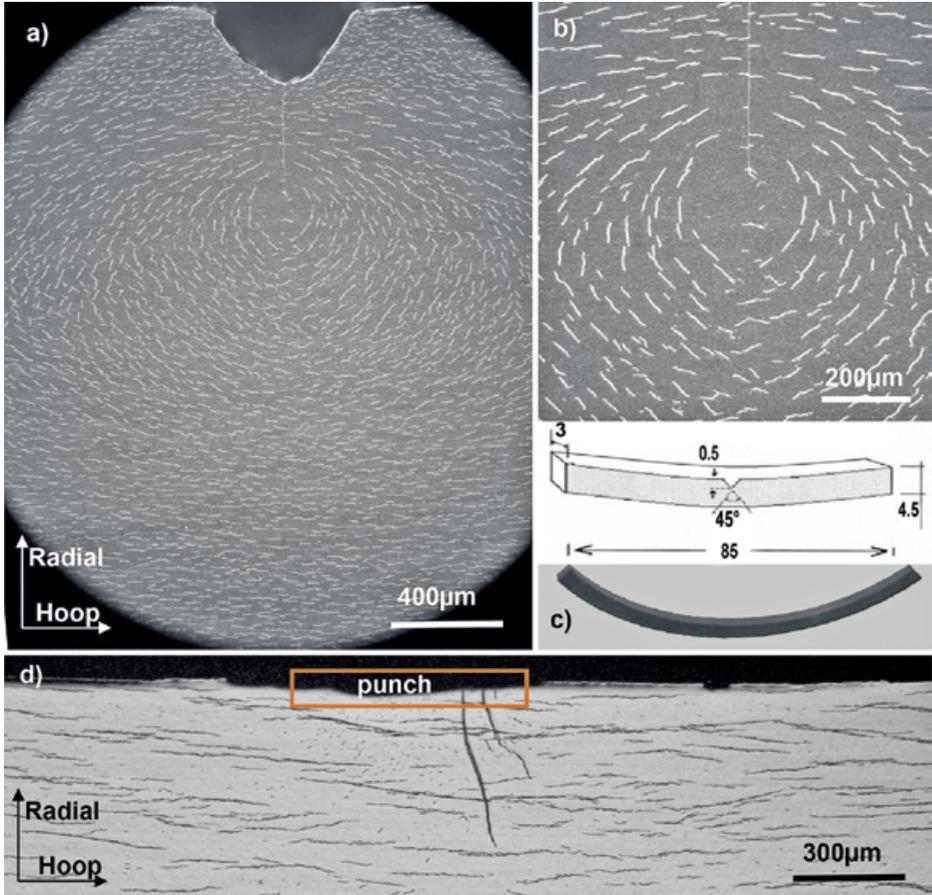
3.4 Sekundärphasen: Spannungseffekte

Die Löslichkeit von Wasserstoff liegt bei Reaktorbetriebstemperaturen (300°C) bei etwa ~ 80 ppm. Bei Werten unterhalb dieser Konzentration setzt die Hydridausscheidung ein [12, 13]. Wie bereits zuvor erläutert, wird die lastfreie Hydridorientierung vom Fertigungsprozess kontrolliert. Während des Betriebs wirken sich allerdings externe Lasten auf die Hydridorientierung aus. Somit ergibt sich die Hydridorientierung während dem Normalbetrieb aus der Interaktion zweier Faktoren:

- i) durch die Fertigung entstehende Kristallorientierung und Versetzungsstrukturen und
- ii) Richtung und Ausmaß der beim Betrieb auftretenden Spannungen [6, 13].

Auch wenn der Fertigungsprozess eine Ausrichtung in Umfangsrichtung gewährleistet, kann das Vorhandensein eines Spannungskonzentrators in einer Komponente die Ausrichtung von Hydriden radikal ändern. Ein Beispiel für eine solche Neuausrichtung zeigt Bild 7a, eine OM-Dunkelfeldaufnahme von Hydriden, die eine angerissene gekerbte Probe einer CANDU-Druckröhre nach einem Versuch mit wasserstoffinduzierter verzögerter Rissbildung (Delayed Hydrogen Cracking, DHC) umgeben. Die in Bild 7b und c abgebildete Probe ist eine einseitig eingespannte Probe (Cantilever-Methode). Die Probe als auch der Versuch (an anderer Stelle weiter erläutert, siehe [14]) sind darauf ausgerichtet, den Spannungsintensitätsfaktor zu messen, der den Stillstand des Risswachstums beim Phänomen der wasserstoffinduzierten verzögerten Rissbildung bestimmt.

Die an der angerissenen Probe aufgebrachte Spannung hat eine Neuausrichtung der Hydride in der Abkühlphase eines Thermozyklus zur Folge, bei der sich zumindest ein Teil des Hydridgehalts auflöst. Hydride, die durch ein Spannungsfeld beeinflusst werden richten sich in der Folge um den Anriss herum neu aus, ähnlich eines „Dipolfeldes“, wie aus den Bildern 7a und 7b hervorgeht. Weit entfernt vom Anriss und



Figs. 7a to d: a) image of the notched and pre-cracked cantilever specimen after a short (interrupted) DHC test (dark field), hydrides copy the stress field. Far from the pre crack they preserve the original hoop orientation; b) magnifying the pre-crack region; c) piece of ring cut from a pressure tube and Cantilever specimen; d) radial hydride precipitated after a DHC test in the place where the surface received a punch with a pipe wrench.

Bilder 7a bis d: a) Aufnahme der gekerbten und angerissenen Cantilever-Probe nach einem kurzen (unterbrochenen) DHC-Versuch (Dunkelfeld). Hydride bilden das Spannungsfeld nach. Vom Anriss weit entfernt behalten sie die Ausrichtung in Umfangsrichtung bei; b) Vergrößerung des Anrissbereichs; c) Stück eines aus einer Druckröhre geschnittenen Ringes und Cantilever-Probe; d) radiales, nach dem DHC-Versuch ausgeschiedenes Hydrid an der Stelle, an der der Oberfläche mit einer Rohrzange ein Schlag versetzt wurde.

also from the stress field, hydrides retain the original expected hoop direction [6, 7]. But in addition, metallography gives hints about the possibility to produce a localized hy-

ebenso vom Spannungsfeld behalten die Hydride die erwartete ursprüngliche Ausrichtung in Umfangsrichtung bei [6, 7]. Zusätzlich gibt die Metallographie Hinweise zur Möglichkeit, eine

hydride reorientation which is not provided as a result of the DHC test itself, as it is shown in Fig. 7d. The figure shows a bright field image of a hydride reorientation after the test in a cantilever specimen which instead to be notched and pre-cracked it received only a localized punch with a mechanical tool (pipe wrench). Close to the punch, a radial hydride is precipitated. If the length of the test is extended, it could initiate crack propagation.

3.5 Quantification of Sub Micrometer Length Scales in Microstructural Studies

The use of the metallographic technique for quality control it makes no difference between zirconium nuclear components or any other microstructure. However, due to the restrictive specifications requested to the zirconium nuclear structural components, in many cases tiny details of the microstructure needs to be resolved. This is the case of the CANDU pressure tube. Such microstructure is essentially determined by the extrusion stage of the manufacturing schedule. The general fabrication route consists of:

- i) Extrusion of the billet at $\sim 815-825^{\circ}\text{C}$, followed by air cooling
- ii) a CW level of $\sim 30\%$
- iii) Autoclaving at 400°C for 24 h.

The microstructure of the three principal directions of the tube observed by OM is shown in Figs. 8a, 8b and 8c.

lokalisierte Hydridneuorientierung hervorzuheben, die nicht als Ergebnis des DHC-Versuchs selbst hervorgeht, wie es in Bild 7d illustriert wird. Das Bild zeigt eine Hellfeldaufnahme einer Hydridneuausrichtung nach dem Versuch mit einer Cantilever-Probe, der, anstatt gekerbt und angerissen zu werden, lediglich ein lokalisierter Schlag mit einem mechanischen Werkzeug (Rohrzange) versetzt wurde. In der Nähe des Schlags wurde ein radiales Hydrid ausgeschieden. Bei einer Verlängerung des Versuchs könnte dieses Hydrid eine Rissausbreitung einleiten.

3.5 Quantifizierung von Längenskalen im Submikrometerbereich bei Mikrostrukturuntersuchungen

Beim Einsatz metallographischer Technik zur Qualitätskontrolle macht es keinen Unterschied, ob es sich bei dem Werkstoff um Komponenten von Kerneinbauten aus Zirkonium oder einem anderen Werkstoff handelt. Aufgrund der restriktiven Vorgaben, die für die Komponenten aus Zirkonium erforderlich sind, müssen in zahlreichen Fällen jedoch winzige Details der Mikrostruktur aufgelöst werden. Dies ist bei den CANDU-Druckröhren der Fall. Eine solche Mikrostruktur wird im Wesentlichen während der Extrusionsphase des Fertigungsplans definiert. Das allgemeine Herstellungsverfahren setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

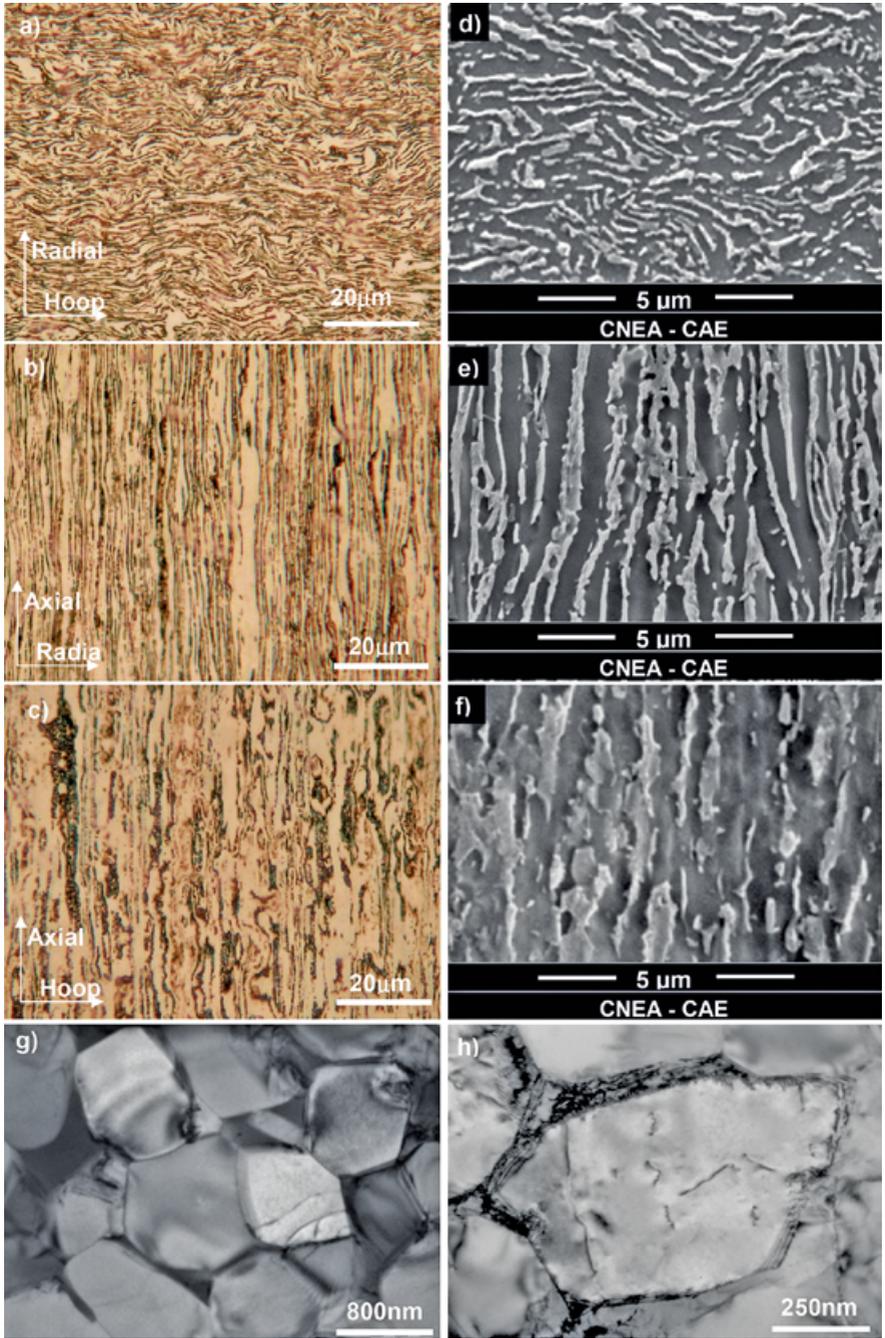
- i) Extrusion der Knüppel bei $\sim 815-825^{\circ}\text{C}$ gefolgt von Luftkühlung
- ii) ein Kaltumformungsgrad von $\sim 30\%$
- iii) 24-stündiges Autoklavieren bei 400°C .

Die Mikrostruktur in den mittels OM betrachteten drei Hauptrichtungen der Röhre wird in den Bildern 8a, 8b und 8c aufgezeigt.

Figs. 8a to h: Pressure tube microstructure of the surfaces normal to the three principal directions of a tube: axial, hoop and radial: a), b), c) OM is not able to define the structure; d), e), f) SEM resolves α -Zr phase (black) but β -Zr is distorted by the etching; g), h) TEM resolves entirely both phases.

Bilder 8a bis h: Druckröhrenmikrostruktur der zu den drei Hauptrichtungen senkrechten Oberflächen einer Röhre: axial, in Umfangsrichtung und radial: a), b), c) mittels OM kann die Struktur nicht bestimmt werden; d), e), f) das REM löst die α -Zr-Phase auf (schwarz), allerdings ist β -Zr aufgrund der Ätzung verzerrt; g), h) das TEM löst beide Phasen vollständig auf.

Practical Metallography downloaded from www.hanser-elibrary.com by Hanser Verlag (Office) on September 10, 2014
For personal use only.



The structure of bands α -Zr (white) and β -Zr (black) elongated in the axial CW direction is revealed, but at the OM higher scale limit ($\sim 1000\times$) grain size determination becomes almost difficult. Next resolving step is the use of SEM. Figs. 8 d, 8 e and 8 f show the same structures at $10000\times$. The width of the α -Zr phase can be determined using image analysis software. However, a magnification increase does not help resolving β -Zr bands width, since the chemical etching distorts this tiny phase. In these cases TEM provides huge support. Thus, at the end of the scale of metallurgical interest, using TEM as a high magnification metallographic microscope, we can obtain images as the observed in Figs. 8 g and 8 h, where in addition to the excellent resolution the β -Zr bands, we observe other features provided by the electron diffraction as the linear defects (dislocations) inside the α -Zr grains.

Die Struktur der α -Zr- (weiß) und β -Zr-Bänder (schwarz), die in axialer Richtung der Kaltumformung gestreckt sind, ist zu erkennen. Beim oberen Limit der Skala des OM ($\sim 1.000\times$) wird die Korngrößenbestimmung jedoch relativ schwierig. Der darauffolgende Auflösungsschritt erfolgt durch Einsatz eines REM. Die Bilder 8 d, 8 e und 8 f zeigen die gleichen Strukturen bei $10000\times$. Die Breite der α -Zr-Phase kann mittels einer Bildanalyse-Software ermittelt werden. Eine stärkere Vergrößerung kann jedoch wiederum nicht bei der Auflösung der Breite der β -Zr-Bänder unterstützend wirken, da das chemische Ätzen diese winzige Phase verzerrt. In diesen Fällen ist das TEM eine große Hilfe. So können wir durch den Einsatz eines TEM als metallographisches Mikroskop mit starker Vergrößerung am Ende der in metallurgischem Interesse liegenden Skala Aufnahmen erzielen, wie sie in den Bildern 8 g und 8 h zu sehen sind. Diese zeigen nicht nur eine ausgezeichnete Auflösung der β -Zr-Bänder, sondern ermöglichen durch Elektronenbeugung die Betrachtung anderer Merkmale wie beispielsweise Linienfehler (Versetzungen) innerhalb der α -Zr-Körner.

4. Summary

Microscopical observations are able to resolve zirconium alloys microstructures in a wide range of length-scales. Optical microscopy provided with polarizer filters can effectively resolve the most common microstructures, from large as-cast grains found in welds to fully recrystallized grains after manufacturing. Besides this, it can also resolve secondary phases such as hydrides, an important degradation phase that appears due to corrosion in hot water environments. However, finest microstructures or second phases of sub-micrometer size cannot be resolved, so electron microscopy is required in such cases. SEM and TEM observations are the perfect complement to resolve such small features, whilst additionally providing valuable el-

4. Zusammenfassung

Durch mikroskopische Betrachtungen können Mikrostrukturen von Zirconiumlegierungen in einer großen Bandbreite von Längenskalen aufgelöst werden. Ein Lichtmikroskop in Kombination mit Polarisationsfiltern kann die am häufigsten auftretenden Mikrostrukturen effizient auflösen, von großen Körnern im Gusszustand, wie sie in Schweißnähten vorkommen, bis zu nach der Fertigung vollständig rekristallisierten Körnern. Außerdem kann es ebenso Sekundärphasen wie Hydride auflösen, eine entscheidende Abbauphase, die aufgrund von Korrosion in Warmwasserumgebungen auftritt. Feinste Mikrostrukturen oder Sekundärphasen im Submikrometerbereich können jedoch nicht aufgelöst werden, sodass in solchen Fällen auf die Elektronenmikroskopie zurückgegriffen werden muss. REM- und TEM-Betrachtungen stellen

emental and crystallographic information, respectively.

die perfekte Ergänzung dar, um solche kleinen Merkmale aufzulösen, wobei hierbei zusätzlich sowohl wertvolle Informationen zu den Elementen als auch zur Kristallstruktur geliefert werden.

References / Literatur

- [1] Strasser, A.; Adamson, R.; Garzarolli, F.: ZIRAT SPECIAL TOPIC REPORT, Volume I. A.N.T. Int. September 2008.
- [2] Strasser, A.; Ruddling, P.; Cox, B.; Garzarolli, F.: ZIRAT 13 SPECIAL TOPIC REPORT, Volume II. A.N.T. Int. August 2008.
- [3] Adamson, R.; Garzarolli, F.; Patterson, C.: ZIRAT 14 SPECIAL TOPIC REPORT. A.N.T. Int. September 2009.
- [4] Flores, A. V.; Lovey, F.; Chiou, W. A.; Bianchi, R. D.; Motillo, L.; Vizcaino, P.; Lai, L. C.; Banchik, A. D.: 17th Int. Microscopy Congress (IMC17). September 19 to 24, 2010, Rio de Janeiro, Brazil.
- [5] Cheadle, A.; Aldridge, S. A.: Journal of Nuclear Materials 47 (1973) 255–258.
DOI: 10.1016/0022-3115(73)90109-8
- [6] Marshall, R. P.: J. Nucl. Mater, 1967; 24: 49–59.
DOI: 10.1016/0022-3115(67)90079-7
- [7] Juárez, G. A.: Degree Thesis. J. A. Sabato Institute. San Martin University, Buenos Aires, Argentina. August 2012.
- [8] Santisteban, J. R.; Vicente-Alvarez, M. A.; Vizcaino, P.; Banchik, A. D.; Almer J. D.: Acta Materialia, Volume 58, Issue 20, December, 2010, pp. 6609–6618.
DOI: 10.1016/j.actamat.2010.08.022
- [9] Motta, A. T.; Lemaignan, C.: J. Nucl. Mater. 195 (1992) 277.
DOI: 10.1016/0022-3115(92)90519-Q
- [10] Etoh, Y.; Shimada, S.: J. Nucl. Mater. 200 (1993) 59.
DOI: 10.1016/0022-3115(93)90009-N
- [11] Yang, W. J. S.: J. Nucl. Mater. 158 (1988) 71.
DOI: 10.1016/0022-3115(88)90156-0
- [12] Vizcaino, P.; Banchik, A. D.; Abriata J. P.: J. of Nucl. Mater. Vol./Issue 304/2–3, (2002), pp. 96–106.
- [13] Vizcaino, P.; Flores, A. V.; Bozzano, P. B.; Banchik, A. D.; Versaci, R. A.; Ríos, R. O.: J. of ASTM Int. Zirconium in the Nuclear Industry, 16th International Symposium. STP 1529, December 2011, pp.: 754–783.
- [14] Coleman, C.; Grigoriev, V.; Inozemtsev, V.; Markelov, V.; Roth, M.; Makarevicius, V.; Kim, Y. S.; Liaqat Ali, K.; Chackravarti, J. K.; Mizrahi, R.; Lalgudi, R.: J. of ASTM Int. Zirconium in the Nuclear Industry, 16th International Symposium. STP 1529, December 2011, pp. 544–574.

Bibliography

DOI 10.3139/147.110304
 Pract. Metallogr. 51 (2014) 9; page 656–674
 © Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
 ISSN 0032–678X

Alejandra Viviana Flores



Graduated as Chemical Engineer at the La Plata University, La Plata, Argentina. Master in Materials Science and Technology at the Sabato Institute, San Martin University. Since 2012 she is the Head of

the Laboratory of Materials, Zirconium Alloys Technology Department in CNEA.

Pablo Vizcaino



Graduated as Physicist at the Buenos Aires University, Buenos Aires, Argentina. PhD in Materials Science and Technology at the Sabato Institute, San Martin University (2003). Since 2012 he is the Head of Zirconium Alloys Technology Department in CNEA.