

DIFUSION DE ^{63}Ni EN BORDES DE GRANO DE α -Zr

J. L. Azar.

*Departamento de física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria,
Pabellón I. 1428 Buenos Aires*

M. J. Iribarren, F. Dymont.

*Departamento Ciencias de los Materiales. Gerencia de desarrollo.
Comisión Nacional de Energía,
Av. Libertador 8250, 1429 Buenos Aires.*

Los bordes de grano y de interfases constituyen caminos preferenciales para la difusión y los fenómenos en ellos desarrollados son de capital importancia para entender el comportamiento de los materiales en general. El Zr, por otra parte, es el material base de muchas de las aleaciones de uso nuclear. El estudio de la auto y heterodifusión de impurezas moralmente presentes en esa matriz tanto en el volumen como en bordes de grano e interfase es básica y tecnológicamente esencial para la caracterización de todos los defectos presentes en los materiales reales. Se presentan en este trabajo resultados de determinaciones experimentales de los coeficientes de difusión de ^{63}Ni en los bordes de grano de α -Zr en el rango de temperaturas [573-773°K]. Se comparan con datos relativos a auto y heterodifusión de impurezas tales como Fe, Co y Nb en bordes de grano de α -Zr y de Zr, Nb y Ni en las interfase α/β de una aleación Zr-2.5Wt%Nb. Las conclusiones muestran diferentes mecanismos de difusión a lo largo de estos caminos rápidos y denotan la influencia de factores como segregación y solubilidad.

I. INTRODUCCION

Los bordes de grano y de interfase son caminos rápidos preferenciales para la difusión; los fenómenos en ellos desarrollados son de capital importancia para entender el comportamiento de los materiales en general.

El Zirconio es el metal base de las aleaciones utilizadas en la Industria Nuclear: Zircaloy-4, de estructura monofásica policristalina, empleado para la fabricación de las vainas de los Elementos Combustibles; Zr-2,5%Nb, de estructura bifásica, usado en los tubos de presión de los reactores de tipo CANDU. Ambas aleaciones presentan una alta densidad de bordes de grano (zircaloy-4) o de interfases (Zr-2,5%Nb).

El estudio de la autodifusión tanto en volumen como en bordes de grano y de interfase así como la heterodifusión de impurezas normalmente presentes en dichas aleaciones es importante, desde un punto de vista básico, al permitir determinar los parámetros que caracterizan las energías de formación y migración de los defectos. Estos datos son necesarios en los códigos de cálculo que se desarrollan para el estudio del comportamiento de dichos materiales.

El presente trabajo muestra resultados de determinaciones experimentales de los coeficientes de difusión de ^{63}Ni en los bordes de granos de Zr- α cubriendo un rango de temperaturas próximo al uso de reactores de potencia. Dichos resultados se

comparan con datos de autodifusión tanto en volumen como en bordes de grano en Zr- α y en bordes de interfase en Zr-2,5%Nb y con resultados previos de difusión de ^{63}Ni en bordes de interfase en Zr-2,5%Nb.

II. TRABAJO EXPERIMENTAL

El Zr utilizado se cortó de una barra cilíndrica de 13mm de diámetro, obteniéndose probetas de espesor comprendido entre 5 y 7 mm. El material mostró una estructura α de granos equiaxiados con un tamaño medio de 31 μm . Las muestras, estudiadas a las temperaturas de 573, 673, 710 y 750 K, fueron sometidas a un recocido previo de estabilización a las temperaturas de interés durante un período 10 veces mayor que el correspondiente al posterior recocido de difusión, a fin de garantizar la estabilidad de la estructura. A la muestra de 750 K se le realizó un tratamiento de crecimiento de grano a alta temperatura resultando un tamaño medio de grano de 75 μm .

Las muestras se pulieron mecánica y químicamente con el fin de obtener una superficie inicial de difusión plana y sin deformaciones. El pulido mecánico se inició con papeles esmeriles de carburo de silicio lubricados con agua, y se finalizó con paño de diamante de 7 μm lubricado con etilenglicol. El pulido químico, que además permitió revelar ligeramente la estructura, se realizó con

un reactivo compuesto de: ácido nítrico (45%), agua (50%) y ácido fluorídrico (5%).

Con posterioridad, en cada muestra se procedió a formar el "par de difusión": capa muy delgada de Ni en estrecho contacto con la sección pulida de la probeta. Esto se logró mediante un depósito electrolítico del difundente (radiotrazador emisor β^- , ^{63}Ni , obtenido como cloruro de níquel en solución clorídrica) en un medio no acuoso: dimetil-sulfóxido².

A continuación se efectuaron los recocidos de difusión a las temperaturas mencionadas anteriormente, en hornos eléctricos de precisión ($\epsilon(T) = \pm 1^\circ\text{C}$), tipo Chevenard-Joumier. Los tiempos de estos recocidos, t , se estimaron con el objeto de que la difusión pudiera ser descripta por la solución de Suzuoka para difusión por borde de grano en su forma de cinética tipo B³: $100.\delta < \sqrt{D.t} < d/20$, donde δ es el ancho del borde de grano, D es el coeficiente de difusión en volumen y d es el diámetro medio de los granos.

Se finalizó con el seccionamiento de las muestras (desbaste en capas perpendiculares al eje de simetría axial realizado en una máquina de abrasión lineal de alta precisión) y las determinaciones de las actividades y las penetraciones alcanzadas. El sistema de detección de la actividad de la muestra consta de un detector de barrera de silicio, preamplificador, amplificador y multicanal ORTEC. A causa del alto poder de frenado que poseen las partículas β^- , el detector fue utilizado en una cámara de vacío, con presiones entre 3 y 5×10^{-2} Torr en la boca de la bomba mecánica. La masa residual fue medida en una balanza electrónica Mettler, con precisión de 10^{-5} g. A partir de estos datos se elaboraron los "perfiles de penetración", esto es, gráficos de logaritmo de la actividad en función de alguna potencia de la penetración z , según sea el tipo de proceso de difusión que se quiera estudiar. La Fig. 1 muestra un perfil típico en función de $z^{6/5}$. Los primeros puntos corresponden a la difusión en volumen mientras que los últimos (los que determinan la recta) son característicos de la difusión en borde de grano.

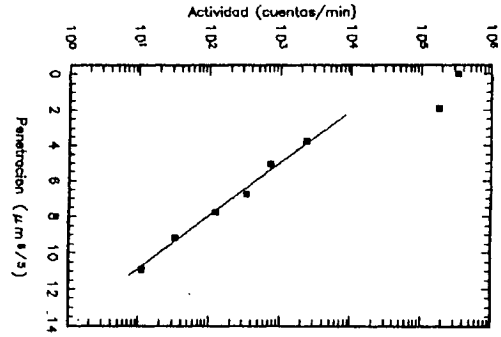


Fig. 1: Perfil de difusión.

III. RESULTADOS

Se calcularon los coeficientes de difusión aparente en borde de grano, P_{bg} , según la solución exacta de Suzuoka:

$$P_{bg} = s.\delta.D_{bg} = 1,084.\left(\frac{D^{0,91}}{t^{1,03}}\right)^{\frac{1}{1,94}}.m^{\frac{5}{2,91}}$$

$$\text{para } \beta = \frac{P}{2D\sqrt{D.t}} < 100$$

donde: $s = C_{\text{borde}}/C_v$ es el factor de segregación (relación entre las concentraciones en el borde y en el volumen), D_{bg} es el coeficiente de difusión en borde de grano, y m es la pendiente de los gráficos $\ln(\text{actividad})$ vs. $z^{6/5}$.

Una vez obtenidos los coeficientes de difusión para cada temperatura analizada, se graficaron en función de la inversa de la temperatura absoluta ("gráfico de Arrhenius"). En la Fig. 3 se comparan estos resultados con los de autodifusión de Zr en bordeo de grano α y de interfase de Zr-2,5%Nb y con la difusión de Ni en dichos bordes de interfase.

IV. DIFUSION Y CONCLUSIONES

La fig. 2 muestra la autodifusión de Zr en volumen (medido en muestras policristalinas⁴ y monocristalinas⁵) y en borde de grano, habiendo asumido que el espesor del borde de grano es de 5×10^{-10} m. Se aprecia que los valores de los coeficientes de difusión Zr en borde de grano α son superiores en aproximadamente 6 órdenes de magnitud a los de difusión en volumen (medido en monocristales), lo cual es típico en metales. Si bien el mecanismo que opera en la autodifusión de Zr en volumen aún está en discusión (la curvatura

negativa que muestra la Fig. 2 todavía no ha sido fehacientemente explicada) hay razones para afirmar que las autodifusiones en bordes de grano⁶ y de interfase proceden por un mecanismo de vacancias. Las diferencias observadas entre ambos se explica en función de las difusividades en volumen como surge en la expresión de P_1 (ver apéndice). La difusión en volumen en la fase β (bcc) es varios órdenes de magnitud mayor que en la fase α (hcp).

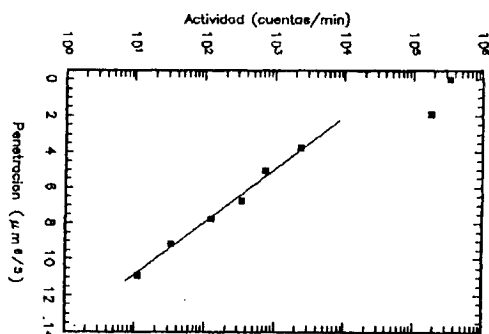


Fig. 2: Autodifusión en Zr- α

La Fig. 3 muestra que el coeficiente de difusión aparente de Ni en los bordes de grano Zr- α es mayor que el de autodifusión en los mismos bordes y aún más rápido que el de difusión de Ni en los bordes de interfase en Zr-2,5%Nb⁷. A la temperatura de 800 K, el coeficiente de difusión aparente Ni en el borde de grano Zr- α es 5 órdenes de magnitud mayor que el de autodifusión de Zr y poco más de un orden de magnitud mayor que el de difusión de Ni en borde de interfase Zr-2,5%Nb. Por lo tanto, para el Ni, es difícil admitir el mecanismo de difusión por vacancias. Fe, Co y Ni son difusores ultrarrápidos en el volumen del Zr- α . Para explicar su velocidad de difusión es necesario admitir que difunden intersticialmente en la red del Zr- α , lo cual es posible pues son elementos que pueden disolver parcialmente en forma intersticial en dicha red. Esto sugiere que el mismo mecanismo sería el responsable de los altos coeficientes de difusión de Ni en los bordes de grano Zr- α y de interfase Zr-2,5%Nb.

En el rango de temperatura en que se superponen, los valores de los coeficientes de difusión aparentes de Ni en los bordes de grano Zr- α son entre 1 y 2 órdenes de magnitud mayores que los de borde de interfase de Zr-2,5%Nb. Para interpretar esta diferencia se debe analizar el contenido del coeficiente aparente de difusión, del cual tres factores forman parte: a) el ancho del borde de

interfase, δ , que a priori no debería diferir mucho del valor supuesto para el ancho del borde de grano; b) el coeficiente de difusión propiamente dicho y c) el factor de segregación. Resulta razonable suponer que la causa determinante de esta diferencia radica en el factor de segregación. En efecto, en el caso del borde de grano solo interviene P_b , la segregación en la fase α , mientras que en el borde de interfase interesan las segregaciones de ambas fases (α y β). Dado que la solubilidad del Ni es mucho mayor en la fase β que en la fase α y que los coeficientes de difusión en volumen en ambas fases son similares -característica de la difusión por intersticiales- en P_{b1} se desprecia el término correspondiente a la fase α y sólo queda el correspondiente a la fase β (ver el apéndice). Por consiguiente, la segregación juega un rol menos importante en la determinación de las difusividades de las interfases α/β . El difundente puede localizarse fácilmente en la fase β . Esto permite inferir que el factor de segregación del Ni en los bordes de grano α podría corresponder a un valor $10 < s < 100$. Surge, entonces, la necesidad de intentar determinar cuantitativamente el valor del factor de segregación para verificar lo planteado anteriormente.

No se calculan, por el momento, los parámetros "energía de activación y factor de frecuencia" hasta ampliar el rango de temperaturas estudiadas.

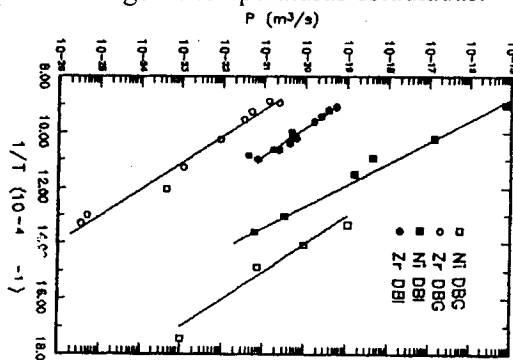


Fig. 3: Difusión en Zr- α (DBG)

APENDICE

La obtención del coeficiente de difusión en interfase se efectúa a partir de:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial z} = \sqrt{\frac{\sqrt{D_\alpha} + \sqrt{D_\beta}}{S_\alpha S_\beta}} \frac{1}{\alpha D_{bi} \sqrt{\pi t}}$$

donde \bar{C} es la concentración media.

D_α y D_β son los coeficientes de difusión en volumen en las respectivas fases,

D_{b1} es el coeficiente de difusión en borde de interfase

S_α y S_β son los factores de segregación en cada fase

En el caso del Zr-2,5%Nb es posible despreciar $\sqrt{D_\alpha}/S_\alpha$ y llegar a la expresión del coeficiente de difusión aparente en borde de interfase:

$$P_{bi} = S_\beta \delta D_{bi}$$

REFERENCIAS

1. F. Dymont, M. Iribarren, K. Vieregge and Chr. Herzaig. *Phil. Mag.* **63**, 959, 1991.
2. E. Santos and F. Dymont. *Platig*, **60**, 821, 1973.
3. I. Kaur and W. Gust. "Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion", Zieger Press, Stuttgart, 1988.
4. F. Dymont and C. M. Libanati. *J. Mater. Sc.*, **3**, 349, 1968.
5. J. Horvath, F. Dymont and H. Mehrer. *J. of Nucl. Mat.*, **126**, 206, 1984.
6. K. Vieregge and Chr. Herzig. *J. nucl. Mater.*, **173**, 118, 1990.
7. J. L. Azar. "Trabajos de laboratorio II", F. C. E. y N. U.B.A. 1992.