

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE CARBUROS EN Zr - 2,5% Wt Nb

R. Piotrkowski, G. Vigna, S. Bermúdez y R. Versaci

Departamento Materiales, Gerencia Desarrollo, Comisión Nacional de Energía Atómica.
Av. Libertador 8250, 1429 Buenos Aires

Se precipitaron e identificaron carburos en una aleación Zr - 2.5% Wt Nb. La precipitación se realizó a 555 °C (fundamentalmente fase α de (Zr, Nb)), y a 716 °C (campo bifásico α (Zr, Nb) + β (Zr, Nb)), después de un tratamiento térmico a aproximadamente 1100°C (β (Zr, Nb)), durante el cual el C había sido difundido en dos muestras.

Las partículas precipitadas fueron identificadas como (Zr, Nb) c por difracción de Rayos x microonda electrónica y microscopía electrónica de barrido.

INTRODUCCION

La aleación Zr - 2.5% Wt Nb es usada en la fabricación de los tubos de presión de los reactores nucleares CAN DU - PHW. Los carburos fueron ya estudiados en Zr y en otras aleaciones de Zr, sobre todo en su relación con el comportamiento de estos materiales frente a la corrosión, oxidación y sollicitaciones mecánicas¹⁻³. No se encontraron en la literatura estudios relacionados con la formación de carburos en aleaciones de Zr - Nb y estos elementos son buenos formadores de carburos. Se consideró importante comenzar el presente estudio pues la influencia de los carburos sobre el comportamiento de la aleación Zr - 2.5% Wt Nb frente a la fragilización por hidrógeno está en discusión. Importantes propiedades de los carburos de metales de transición están resumidas en⁴. El Zr presenta un único carburo ZrC_{1-x} (no estequiométrico) de estructura C1Na. El Nb presenta además de ese carburo (NbC_{1-x}) un carburo hexagonal Nb_2C . La presencia de carburos dobles del tipo M_6C (M: Metal = Zr + Nb) no se espera por la particular ubicación del Zr y del Nb en la Tabla Periódica. Estos carburos sí son importantes en aceros fuertemente aleados tales como los aceros rápidos para herramientas^{5,6}.

En este trabajo los carburos se obtuvieron en tres etapas: depósito de carbono sobre una cara pulida de cada muestra, tratamiento térmico de difusión de carbono a alta temperatura (fase β en el diagrama Zr - Nb⁷), tratamiento térmico de precipitación a baja temperatura (campo ($\alpha + \beta$) Zr ó campo α Zr + β Nb).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El carbono fue depositado por evaporación sobre una cara pulida de cada muestra (F en la Fig. 1). Las muestras tratadas térmicamente fueron previamente envueltas en Ta y encapsuladas en tubos de cuarzo en vacío con ligera sobrepresión de argón.

La Tabla 1 presenta los datos de preparación de ambas muestras.

Muestra C (g)	Depósito de Dif.	Recoc. de Prec. (°C) (seg)	Recoc. de (°C) (seg)
1	1.1×10^{-4}	1125 360	555 2246400
2	2.2×10^{-4}	1137 1380	716 56880

Tabla 1: Procedimiento de obtención de carburos.

Para la estimación del tiempo de los recocidos de precipitación se supuso que ésta es gobernada por la difusión del carbono en la fase α (Zr, Nb), en cuyo caso el tamaño de los precipitados debería estar dado por⁸

$$r^2 = \frac{2 D^\alpha \Delta X}{(X^p - X^{\alpha p})} \frac{V_m^p}{V_m^\alpha} t \quad (1)$$

donde:

- r = Radio del precipitado.
- D^α = Coeficiente de difusión de C en α (Zr, Nb)
- ΔX = Dif. de concentración atómica de C entre la interfase matriz-carburo y el infinito.
- X^p = Concentración atómica de C en el precipitado.
- $X^{\alpha p}$ = Concentración atómica de C en la interfase matriz-precipitado.
- V_m^p = Volumen molar del precipitado.
- V_m^α = Volumen molar de la fase α .
- t = tiempo de recocido.

Las observaciones por microscopía electrónica de barrido y las determinaciones por microsonda electrónica se hicieron sobre la cara transversal T (Fig. 1). Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron de las caras F y B.

RESULTADOS Y DISCUSION

Microscopía electrónica de barrido

En la muestra 1 (Fig. 2a) se observaron carburos de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diámetro, que se ven como partículas brillantes. El tamaño de los carburos resultó ser el esperado de acuerdo a la duración del recocido de precipitación y teniendo en cuenta la expresión (1), en la cual se utilizaron para los coeficientes de difusión los valores hallados en la literatura de difusión de carbono en αZr . Se observa además una estructura de placas de αZr bordeadas por pequeñas partículas ($\Phi \approx 0.1\mu\text{m}$) de una fase no identificada que, a partir de observaciones realizadas con la microsonda electrónica, resultó más rica en Nb que la matriz. Pensamos que dicha fase proviene de la fase βZr que pudo haberse formado durante el enfriamiento desde 1100°C , al atravesar el campo bifásico ($\alpha + \beta$) Zr.

En la muestra 2 (Fig. 2b) se observó además de la presencia de carburos de diámetro menor que $1\mu\text{m}$ como el señalado por la flecha, la estructura bifásica correspondiente al recocido de 716°C . La fase más oscura es la αZr y la más clara es la de-

nominada βZr transformada, que corresponde a la fase βZr a 716°C .

En la muestra 2 se obtuvieron los picos de difracción correspondientes a las fases ZrC, αZr y βZr transformada. Estas fases eran las esperadas según los diagramas de equilibrio Zr - Nb y Zr - C.

Microsonda Electrónica

Por medio de la detección de carbono se confirmó el carácter de carburos de las partículas observadas por microscopía electrónica de barrido en ambas muestras. Mediciones realizadas sobre la muestra 1 indicaron la composición: C \approx 35% At, Nb \approx 2% At, Zr \approx 63% At.

Este resultado es coherente con el diagrama de equilibrio¹⁰ Zr - C si consideramos Zr + Nb en lugar de Zr. La composición metálica de los carburos es Zr 3.1% Wt Nb, siendo por lo tanto los carburos más ricos en Nb que la matriz αZr .

CONCLUSIONES

El procedimiento utilizado: depósito de carbono y tratamientos térmicos de difusión de carbono y precipitación de carburos resultó eficiente en la obtención de carburos en la aleación Zr 2.5% Wt Nb.

Los carburos fueron identificados con microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y microsonda electrónica. Se identificaron únicamente del tipo (Zr, Nb) C, en concordancia con el diagrama de equilibrio Zr - C. Dicho carburo, esencialmente de Zr, disolvió más Nb que la fase αZr .

Se identificaron también las fases αZr y βZr

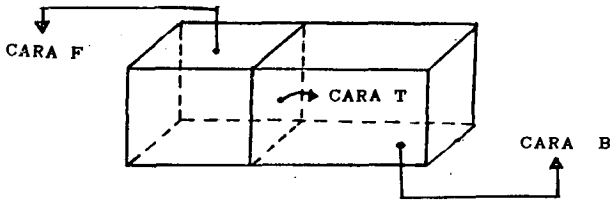


Figura 1

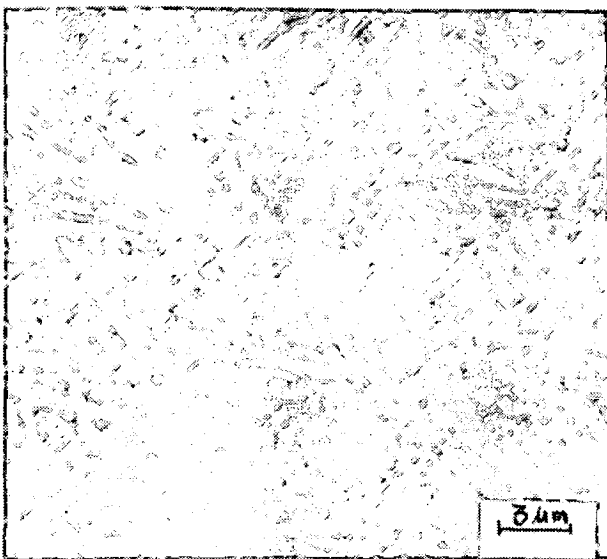


Fig. 2. Imágenes de electrones secundarios. a) Muestra recocida a 555°C . b) Muestra recocida a 716°C .

DIFRACCION DE RAYOS X

				αZr			ZrC		
d_F (Å)	I_F (ua)	d_B (Å)	I_B (ua)	d (Å)	I (ua)	hkl	d (Å)	I (ua)	hkl
2.796	43	2.805	19	2.798	33	100			
2.702	65						2.709	100	111
2.578	37	2.582	100	2.573	32	002			
2.461	100	2.462	60	2.459	100	101			
2.344	33	2.365	6				2.346	82	200
1.897	37	1.899	17	1.894	17	102			
1.656	41						1.659	62	220
1.618	80	1.616	60	1.616	17	110			
1.465	100	1.464	55	1.463	18	103			

Tabla 2. Datos obtenidos por difracción de rayos X sobre las caras F y B de la muestra 1.

transformada, de acuerdo al diagrama de equilibrio Zr- Nb.

El tamaño de los carburos obtenidos fue el esperado de acuerdo a la expresión (1), lo que indica la validez del modelo utilizado según el cual la precipitación de carburos está regida por la difusión de carbono en la fase αZr . A pesar de no contar, en la literatura, con un diagrama completo Zr - Nb - C, fue posible utilizar para los cálculos los diagramas binarios Zr - Nb y Zr - C dado que la concentración de Nb y de C en la aleación era relativamente baja.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Sr. G. H. Kamenetzky las determinaciones por difracción de rayos X, a la Lic. M. Ortiz y al Dr. R. Baggio por las fructíferas discusiones, se agradece especialmente al Lic. J. C. Crespi quien al haber señalado la importancia del tema motivó el presente trabajo.

REFERENCIAS

1. B. Cox, Corrosion, 16 (1960) 124.
2. W. L. Fong y O. Northwood, Metallography, 15 (1982) 27.
3. D. L. Cocke y M. S. Owens, Appl. Surf. Sci, 31 (1988) 471.
4. H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys (Butterworth), 1967).
5. R. Piotrkowski y R. Versaci, J. of Matr. Sci. Lett. 6 (1987) 1382.
6. R. Versaci, J. of Mat. Sci. Lett. 7 (1988) 273.
7. J. Abriatas y J. Bolcich, Bull. of Alloy Phase Diag. 3, 1982, 34.
8. M. Hillert PMM/A-206, CNEA (1976).
9. R. A. Andriyevskiy et al. Fis. Met. Metalloved. 21 (1966) 140.
10. T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams (ASM Ohio, 1986).