

CARBUROS PRECIPITADOS EN UNA ALEACION Zr-2,5 Nb FUNDIDA

POR

R. PIOTRKOWSKI, G. VIGNA, S.E. BERMUDEZ, E.A. GARCIA

Comisión Nacional de Energía Atómica
República Argentina

Trabajo a ser presentado en las 17. Jornadas metalúrgicas de la
Sociedad Argentina de Metales; 2. Encuentro argentino de
cerámicos y refractarios el 13-16 de April de 1993 San Carlos
de Bariloche -Argentina-

CARBUROS PRECIPITADOS EN UNA ALEACION Zr-2.5 Nb FUNDIDA
R. Piotrkowski¹, G. Vigna², S.E. Bermúdez², E.A. García¹
¹ Dto. Combustibles Nucleares, ² Dto. Materiales, Comisión
Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429
Buenos Aires, Argentina.

1. Introducción

En un trabajo previo [1], se había estudiado la precipitación de carburos en una aleación Zr-2.5 Nb con experimentos de difusión de C en estado sólido. La precipitación de carburos ocurrió a 555°C, mayormente en la fase hexagonal (hP2) α -(Zr,Nb), y a 716°C, en el campo bifásico α -(Zr,Nb) + β -(Zr,Nb), luego de un tratamiento térmico a 1100°C en el campo de la fase cúbica (cI2) β -(Zr,Nb). Las partículas precipitadas se identificaron como (Zr,Nb)C_{1-x} por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis con microsonda electrónica. La fase (Zr,Nb)C_{1-x} es cúbica (cF8) y subestequiométrica, con x variando entre 0.41 y 0.02. El resultado semi-cuantitativo del microanálisis resultó, en por ciento atómico: C \approx 35, Nb \approx 2, Zr \approx 63, para la muestra tratada a 555°C, en buen acuerdo con el diagrama de fases Zr-C cuando se tomaba M=Zr + Nb en lugar de Zr y cuando la fase carburo se accedía desde la región rica en Zr (x=0.41). La distribución de carburos fue explicada por la difusividad del C en las fases α -(Zr,Nb), β -(Zr,Nb) y en los bordes de fase α - β . El proceso de precipitación fue tratado en términos de la difusión del C en la fase α -(Zr,Nb) y esta suposición fue corroborada por el tamaño de las partículas de carburo obtenidas ($\phi \sim 0.5 - 1.5 \mu\text{m}$). Carburos de tipo M₂C, de estructura hexagonal (hP9), una de las posibilidades para los carburos de Nb y de (Zr, Nb), no fueron detectados en aquel trabajo.

Los carburos pueden jugar un rol perjudicial en los tubos de presión de los reactores CANDU. La presencia de carburos superficiales podría afectar la integridad del óxido superficial y favorecer de este modo la captación de hidrógeno. Los carburos pueden ser también el inicio de fractura en el material. El propósito del presente trabajo, cuya versión más completa puede verse en [2], fue buscar un método para obtener carburos similares en tamaño y composición química a los observados en material de tubos de presión (TP), para identificar la etapa en la ruta de fabricación en la que estos carburos (partículas poliédricas con un tamaño típico de algunos micrones y muy pobres en Nb) se originaron.

2. Experimental

La aleación Zr-2.5 Nb fue preparada por Wah Chang como cintas laminadas en frío de 1 mm de espesor, luego liberadas de tensiones. Por corte, se obtuvieron las muestras, las que fueron sometidas a difusión de C en estado fundido.

Se realizaron dos experimentos, pues en el primero tuvo lugar una con Ta. En ambos casos la fusión se realizó en crisoles cilíndricos de grafito colocados en el interior de un horno Brew sostenidos por una canasta de Ta. La temperatura se midió con una termocupla de W-5Re/W-26Re adosada al fondo de la canasta. En el

primer experimento se fundieron 0.64 g de la aleación (muestra 1) en un crisol de 11 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 14 mm de altura. En el segundo se fundieron 5.4 g de aleación (muestra 2) en un crisol de 14 mm de diámetro interno, 20 mm de diámetro externo y 35 mm de altura. Este tenía una tapa que consistió en un disco de grafito con un agujero central de 4mm de diámetro. La Tabla 1 indica las condiciones de recocido de ambas muestras.

Luego para cada muestra el conjunto crisol más aleación fundida fue cortado a través de un plano perpendicular al eje del crisol. Luego de desbaste con papeles hasta el grado 600 y pulido con pasta de diamante hasta $1 \mu\text{m}$ las muestras fueron estudiadas con una microsonda CAMECA SX 50 equipada con un sistema dispersivo en longitudes de onda, y difracción de rayos X.

Tabla 1

Muestra	Veloc.cal. media ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Condiciones de fusión ($^{\circ}\text{C}$) ; (min)	Veloc. enf. media ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Presión (mm Hg)
1	46	1870 \pm 30 ; 60	60	$< 4 \times 10^{-5}$
2	55	1850 \pm 10 ; 24	66	$< 2 \times 10^{-5}$

3. Resultados y discusión

Por este método se produjo la fusión de la aleación, los átomos de C difundieron en la aleación líquida, y tuvo lugar la precipitación de carburos. En la muestra 1 la aleación fundida ascendió por tensión superficial y logró ponerse en contacto con la canasta de Ta. La contaminación con Ta ocurrió por difusión en el líquido.

Metalográficamente se observaron dos zonas: la adosada a la pared del crisol fue fase carburo. Yendo hacia el interior vimos la matriz metálica con filas de carburos, algunos de ellos con forma poliédrica. La Figura 1 es una micrografía SEM en cuyo centro puede verse un carburo poliédrico y superpuesto está el perfil de concentración de C. La estructura bifásica subyacente que corresponde a $\alpha + B$ (Zr,Nb) está también débilmente revelada.

Se obtuvieron diagramas de difracción de rayos X para un plano perpendicular al eje del crisol ubicado en el centro de la muestra 2 y se lo comparó con datos de la literatura. Se detectaron cuatro fases: α -Zr, ZrC, Nb₂C y graphite. Los índices de Miller asignados a la fase M₂C estuvieron de acuerdo a una fase hexagonal reportada en la literatura, aunque también hubiera sido posible atribuir los picos a una fase M₂C ortorrómbica. Los parámetros de red obtenidos fueron:

para α -Zr:

$$a = (0.3235 \pm 0.0001) \text{ nm} ; c = (0.5153 \pm 0.0001) \text{ nm}$$

Para ZrC:

$$a = (0.4684 \pm 0.0001) \text{ nm}$$

y para Nb₂C:

$$a = (0.539 \pm 0.002) \text{ nm} ; c = (0.4981 \pm 0.0003) \text{ nm}$$

Comparando con datos de la literatura, para $ZrC_{0,95}$
 $a=0.46983$; para Nb_2C $a=0.5407$ nm; $c=0.4968$ nm.

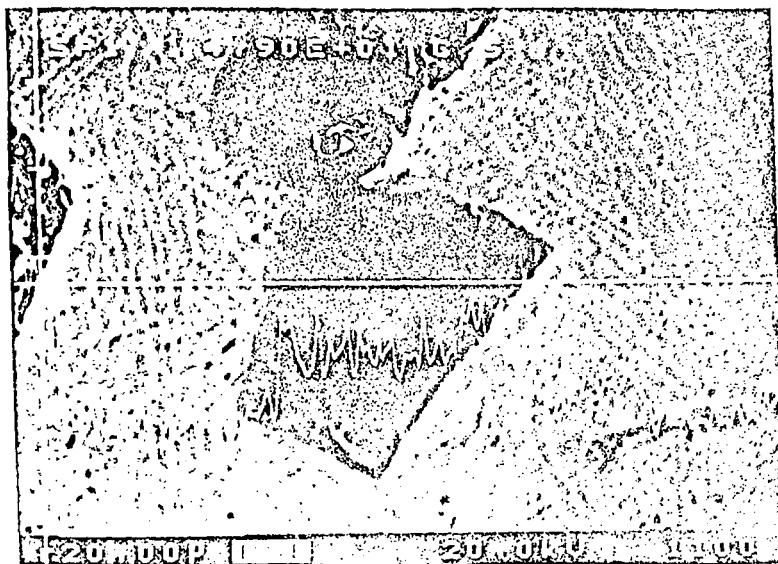


Figura 1

Los resultados del microanálisis químico están en la Tabla 2. Se los compara con los obtenidos en un material de TP antes de servicio y con los obtenidos para carburos precipitados a $555^{\circ}C$ (Ref.1). Los contenidos de Zr y C en nuestras muestras 1 y 2 coincide dentro del error experimental con los de la muestra TP. El contenido de Nb (o Nb + Ta, que son similares en su comportamiento químico, cuando son aleados con Zr o con C) es muy bajo en las muestras 1, 2 y TP y más alto en la muestra de Ref.1. Los resultados sobre la fase MC_{1-x} coinciden con el diagrama binario Zr-C si $M=(Zr+Nb+Ta)$ se toma en lugar de Zr y si se accede al carburo desde la región más rica en C. Si consideramos el sistema ternario Zr-Nb-C, del cual existe sólo un corte isotérmico a $1500^{\circ}C$, se ve que la presencia del Nb conduce la composición de la fase carburo a más altos valores en C, aún cuando dicha fase se alcance a partir de la región rica en metal.

La fase carburo creció principalmente entre el grafito y la aleación (Zr,Nb) fundida, pero al mismo tiempo aparece también un número de partículas, en un esquema que corresponde a difusión isotérmica en sistemas ternarios, donde se espera para la fase dispersa (en nuestro caso carburo) una muy pequeña variación en la composición química y una variación importante en la concentración en volumen en la dirección de difusión. En nuestro trabajo, no detectamos diferencia en la composición química entre la capa de carburo y las partículas dispersas en el seno de la aleación. Las partículas más grandes parecían como arrancadas de

la capa de carburo; las más pequeñas se dispusieron en filas o cadenas que rememoraban los bordes de los granos β presentes en las primeras etapas del proceso de solidificación, que ocurrió lentamente durante el enfriamiento dentro del horno.

Algunas partículas M_2C muy pequeñas, ricas en Nb y Ta, y con diámetros menores que $1 \mu m$ fueron detectadas y analizadas en la muestra 1. En la muestra 2 la fase M_2C sólo fue detectada por difracción de rayos X. Quizá se trató de partículas muy pequeñas y asociadas a los carburos MC_{1-x} más grandes.

El Zr sólo presenta como carburo la fase cúbica MC_{1-x} . El Ta y el Nb son elementos isomorfos y muy similares en su comportamiento cuando son aleados con Zr o con C. Forman dos tipos de carburo, el cúbico MC_{1-x} y el hexagonal M_2C . Los resultados obtenidos en las muestras 1 y 2 son muy similares, verificando que también en el sistema estudiado el Ta y el Nb se comportan en forma similar.

Tabla 2

Muestra	Fase	Zr (at%)	Nb (at%)	Ta (at%)	C (at%)	Núm. Partíc.
1	MC	52.1	0.2	0.1	47.6	10
1	M_2C	55.0	2.5	6.4	36.0	2
2	MC	52.7	0.2		47.1	44
T.P.	MC	52.4	0.02		47.6	23
Ref.1	MC	63.0	2.0		35.0	51

La fluctuación en la determinación de C fue 10%.

4. Conclusiones

Se presenta un método experimental que condujo a la formación de carburos similares en tamaño (3 a $8 \mu m$) y composición a los observados en algunos tubos de presión de los reactores tipo CANDU; se basa en la fusión de la aleación Zr-2.5 Nb en un crisol de grafito, de lo que se infiere que dichos carburos pudieron haberse originado en las etapas de alta temperatura de fabricación de los tubos, o bien estar ya incorporados en la esponja de Zr. Como resultado de la cupla de difusión Zr-2.5 Nb (líquido)/ grafito sólido, se formó una capa de carburo de unos $100 \mu m$ de espesor adyacente a la pared del crisol, junto con partículas de carburo cuyo tamaño estaba en el rango de algunos micrones en el seno de la aleación. Las partículas más pequeñas estaban dispuestas en filas determinadas por los antiguos bordes de la fase β . La principal fase carburo que se detectó fue la cúbica MC_{1-x} ; la fase hexagonal M_2C también fue detectada; M:metal.

Referencias

1. R. Piotrkowski, G. Vigna and R. Versaci, J. Nucl. Mater. 173(1990)78.

L.R. Piotrkowski, G. Vigna, S. Bermúdez and E.A. García, J. Nucl. Mater. 195(1992)265-276.

CARBIDES PRECIPITATED FROM THE MELT IN A Zr-2.5 Nb ALLOY

R. Piotrkowski¹, G. Vigna², S.E. Bermúdez², E.A. García¹

¹ Dto. Combustibles Nucleares, ² Dto. Materiales,

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250,
1429 Buenos Aires, Argentina.

An experimental method is presented which leads to the formation of carbides similar in size (3 to 8 microns) and composition to those observed in some pressure tubes of CANDU type reactors. The method is based on melting the Zr-2.5 Nb alloy in a graphite crucible, where isothermal C diffusion in the Zr-Nb melt took place. It can be inferred that the carbides observed in pressure tubes could be originated in high temperature stages of the manufacture process. Otherwise, they could have been incorporated in the Zr sponge. As a result of the diffusion couple Liquid Zr-2.5 Nb / Solid Graphite, a carbide layer, up to 100 μm thick, grew attached to the crucible wall, together with carbide particles whose size was in the some microns range. The smallest particles were arranged in rows determined by the prior β phase grains. The main carbide phase detected was the cubic MC_{1-x} ; the hexagonal M_2C was also detected; M for metal.