

ISSN 0325-0202

EVALUACION DE DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS BINARIOS: SU UTILIZACION TECNOLOGICA

El caso particular del sistema Circonio-Niobio

1 1986

J.C. Bolcich

Investigador Centro Atómico Bariloche - C.N.E.A (*)

J.P. Abriata

Investigador Centro Atómico Bariloche - C.N.E.A (*)

Se discuten las condiciones requeridas para la determinación de diagramas de fase confiables de sistemas binarios, así como la posibilidad de programas de velocidades de enfriamiento y tratamientos termomecánicos, para las fases metaestables, que pueden dar lugar a múltiples microestructuras con propiedades asociadas muy variadas. Como un ejemplo de materiales de interés tecnológico se discute el sistema circonio - niobio.

I — INTRODUCCION

La determinación de diagramas de fase de sistemas binarios implica un extenso y cuidadoso trabajo experimental, que comprende la obtención de los materiales base con la mayor pureza posible, la fabricación de aleaciones de diferentes composiciones, y la determinación mediante técnicas "estáticas" (p.e. metalografía) y "dinámicas" (p.e. resistividad y dilatometría) de las condiciones de coexistencia de las fases.

Los resultados, se correlacionan y organizan mediante cálculos termodinámicos a partir de datos termoquímicos medidos para los materiales base y las aleaciones.

Lo anterior es válido para las fases de equilibrio, o estables. Para las fases metaestables, hay una amplia posibilidad de programas de velocidades de enfriamiento y tratamientos termomecánicos, lo que puede dar lugar a múltiples microestructuras con variadas propiedades asociadas. De ello, resulta obvio la importancia tecnológica de disponer de diagramas de fase **confiables**, tanto para los estados estables como metaestables, para la fabricación y empleo de materiales de interés tecnológico.

Trabajo presentado en las VIII Jornadas Metalúrgicas y II Latinoamericanas de la Sociedad Argentina de Metales, mayo de 1984.

(*) Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA. San Carlos de Bariloche, 8400 Río Negro, República Argentina.

Esquema 1

* DETERMINACION DE DIAGRAMAS DE FASE FASES DE EQUILIBRIO FASES METAESTABLES

Por medio de:

a) DETERMINACION EXPERIMENTAL DE FASES EXISTENTES, POR OBSERVACION DIRECTA (Microscopías).

b) MEDICION DE PROPIEDADES ASOCIADAS A LAS TRANSFORMACIONES (Resistividad, Dilatometría, DTA, etc.).

c) MEDICION DE PARAMETROS TERMOQUIMICOS.

La determinación de los diagramas de fase comprende en general los aspectos mencionados en el Esquema 1.

Los trabajos existentes en la literatura no siempre cumplen las condiciones requeridas, ya sea por la falta de pureza adecuada de los materiales base, por su contaminación durante la fabricación, o bien porque la determinación del diagrama ha sido hecha mediante técnicas "dinámicas" que no permiten por su velocidad que la aleación llegue completamente a su estado de equilibrio estable.

II — PREPARACION DE LAS MUESTRAS

La fabricación de las muestras es de vital importancia para la determinación experimental de los diagramas, resultando de particular interés la "pureza de la aleación", su "homogeneidad" y las condiciones de "equilibrio" (1). Los parámetros que más influyen en esos aspectos, se enuncian en el Esquema 2.

Esquema 2

PREPARACION DE LAS MUESTRAS
PARA DETERMINACION DE DIAGRAMAS DE FASE

1. PUREZA DE LA ALEACION: Pureza elementos constitutivos.
Contaminación durante la fabricación y T. T. (atmósfera, crisol, calefactor, manipuleo, etc.). Variaciones de peso.
2. HOMOGENEIDAD: Cualquier porción de la muestra debe tener la misma composición.
Componentes: - Densidad
- Temperatura de fusión
- Presión de vapor
- Región de inmiscibilidad en fase líquida.
3. EQUILIBRIO: El equilibrio alcanzado en una porción de la muestra, debe ser el mismo que en el resto.
- Experimental $\left\{ \begin{array}{l} \text{En equilibrio} \\ \text{Cercano al equilibrio} \end{array} \right.$
- Métodos $\left\{ \begin{array}{l} \text{Estáticos} \\ \text{Dinámicos} \end{array} \right.$

Respecto de la pureza de la aleación, es necesario controlar los materiales básicos con que se la fabrica y todos los procesos involucrados. La fundición es la etapa más delicada, por las mayores temperaturas alcanzadas y en consecuencia una elevada reactividad con la atmósfera circundante y/o el crisol. Muchas veces se encuentra este problema luego de haber invertido mucho esfuerzo y tiempo en el estudio de esas muestras.

Algunos autores describen sus resultados indicando únicamente haber empleado "procedimientos standard", lo que no constituye garantía alguna sobre el material en estudio, como asimismo las técnicas usadas para los tratamientos térmicos y mediciones.

Es imprescindible una descripción explícita de los pasos seguidos en la preparación y tratamiento de las probetas.

En general, las fundiciones se realizan en cámara de vacío, el que puede ser "estático" o "dinámico", o en atmósfera de gas inerte (He, Ar), resultando de importancia la presión final alcanzable en la cámara y/o pureza y composición del gas, respectivamente. En ambos casos, es fundamental determinar la velocidad de aumento de presión (cuando la cámara se encuentra sin evacuar y a baja presión) con el fin de poder estimar la contaminación gaseosa durante la fusión. La presión de vapor de los constituyentes determinará la menor presión posible de trabajo.

Las inhomogeneidades, producidas por una falta

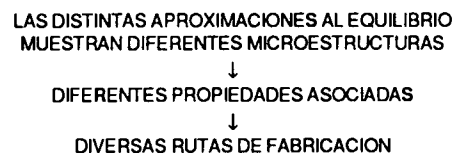
de fusión completa o durante el proceso de solidificación, pueden corregirse controlando bien la temperatura y la velocidad de enfriamiento, contribuyendo también a solucionar este problema el trabajado en frío y posterior tratamiento a altas temperaturas (homogeneización).

La técnica más usual y práctica para determinar el grado de homogeneización, es la microscopía óptica y/o la microscopía electrónica de barrido con análisis de la radiación X dispersa (EDAX). No obstante, es imposible asegurar una completa homogeneidad, pues para ello habría que destruir toda la muestra.

En cuanto al equilibrio, en general es difícil alcanzarlo totalmente. Si se afirma que existe equilibrio será necesario demostrarlo con mediciones que resultarán equivalentes a través de caminos diferentes. También hay que destacar si las mediciones se realizaron con técnicas "estáticas" (metalografía por ej.) o "dinámicas", indicando en este último caso las velocidades de calentamiento o enfriamiento.

Desde el punto de vista tecnológico, es muy importante hacer notar que las distintas aproximaciones al equilibrio, producen diferentes microestructuras con diferentes propiedades asociadas; lo que brinda una diversidad de posibilidades en cuanto a combinación de propiedades de cada material. Su correcto manejo durante el procesado o "Ruta de Fabricación", pondrá en las manos del tecnólogo la solución o mejor empleo de las aleaciones. (Esquema 3).

Esquema 3

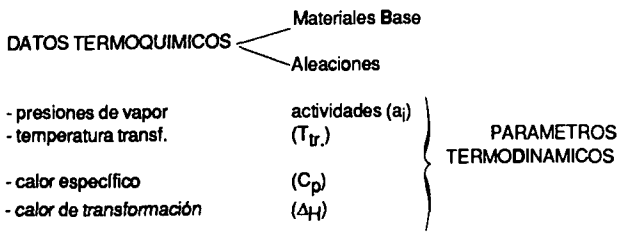


III — CALCULOS TERMODINAMICOS

Otra aproximación a la determinación de diagramas de fase, lo constituyen los cálculos termodinámicos, los que a partir de algunas mediciones de parámetros termodinámicos como presiones de vapor, temperaturas de transformación de fase, calores específicos, calores de transformación (Esquema 4), permitirán calcular (usando el modelo adecuado para cada caso) las energías libres G para las distintas fases en diferentes composiciones y temperaturas, a partir de las cuales y por medio de la "regla de las tangentes", se podrá construir el diagrama de fase. (2)

Esquema 4

CALCULOS TERMODINAMICOS



CALCULO DE ENERGIAS LIBRES - G

$G = G(x, T, C_{ij}, K, a)$

donde:

- x = composición
- T = Temperatura
- C_{ij} = constantes elásticas
- K = comprensibilidad
- a = tamaño

↓
REGLA DE LAS TANGENTES

↓
DIAGRAMAS DE FASE

IV— EL SISTEMA CIRCONIO-NIOBIO

En particular, el sistema Circonio-Niobio es de interés por su empleo en la industria nuclear debido a sus convenientes propiedades mecánicas, comportamiento a la corrosión y bajo irradiación. Particularmente, importante es la aleación Zr-2,5% Nb usada en los reactores tipo CANDU (3, 4) para los tubos de presión y la Zr-1% Nb empleada por la industria soviética en la fabricación de vainas de elementos combustibles. La función del Niobio es posibilitar el endurecimiento mecánico, por solución sólida, precipitación y/o formación de martensita.

En el caso de los tubos de presión, fabricados con la aleación Zr-2,5% Nb en peso, las es-

pecificaciones más importantes a ser cumplidas se enuncian en el Esquema 5, todas las cuales están vinculadas a la microestructura y textura del material.

Esquema 5

TUBOS DE Zr-2.5% Nb

Especificaciones:

- Dimensionales
- Acabado Superficial
- Resistencia Mecánica
- Ductilidad
- Resistencia al Creep, Crecimiento bajo Irradiación
- Orientación de Hidruros
- Resistencia a la Corrosión

relacionado con:

- .MICROESTRUCTURA
- .TEXTURA

En el diagrama de equilibrio del sistema Zr-Nb (ver Fig. 1) (5) observamos una composición y temperatura de fusión congruente; una transición de fase en Zr puro a 863° C, de estructura bcc (β) hacia estructura hcp (α) en las temperaturas menores, con una total solubilidad de Nb en Zr (β) y una transformación monotectoide para 18,5% at. de Nb y 620° C.

La zona del diagrama donde coexisten las fases ($\alpha+\beta$), es de particular importancia en esta aleación ya que la posición de las líneas de equilibrio pueden variar fuertemente con el agregado de Oxígeno al sistema. También para composiciones entre el 0 a 7% en peso de Nb, aparece por templado fase martensítica, y para composiciones entre 7 a 18,5% por templado se obtiene fase β retenida con la aparición de una nueva fase precipitada, denominada ω . Las temperaturas de dichas transformaciones M_s y M_{ω_s} , se dan en la Fig. 2 y 3.

V— FABRICACION DE COMPONENTES: PROPIEDADES

En la ruta de fabricación, (Esquema 6) es necesario realizar un forjado y templado desde la zona de coexistencia de fases ($\alpha+\beta$), y una extrusión a 850° C (zona $\alpha+\beta$). Dependiendo de la ubicación de las líneas del diagrama, una variación en la temperatura puede tener como resultado final una microestructura con distintas cantidades de fase α y β y una composición de ésta última variable, que puede dar lugar a martensita durante el templado o bien a su retención con la aparición de precipitados omega. Las distintas microestructuras, tienen asociadas diferentes propiedades, en particular mecánicas, lo que condiciona entre otros su trabajado posterior.

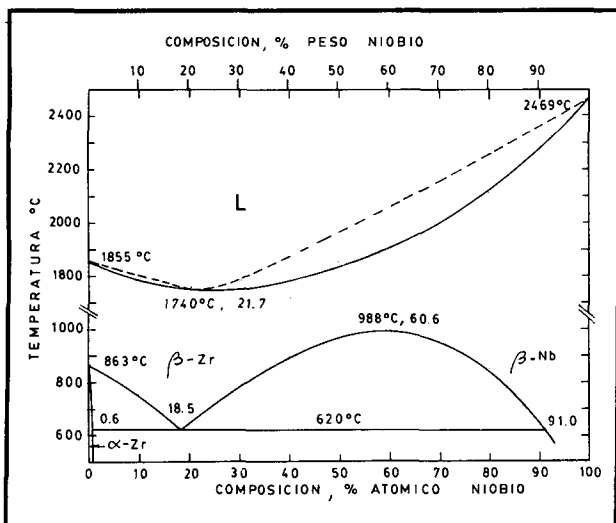


Fig. 1: Diagrama de Fases Estables, Sistema: Circonio-Niobio

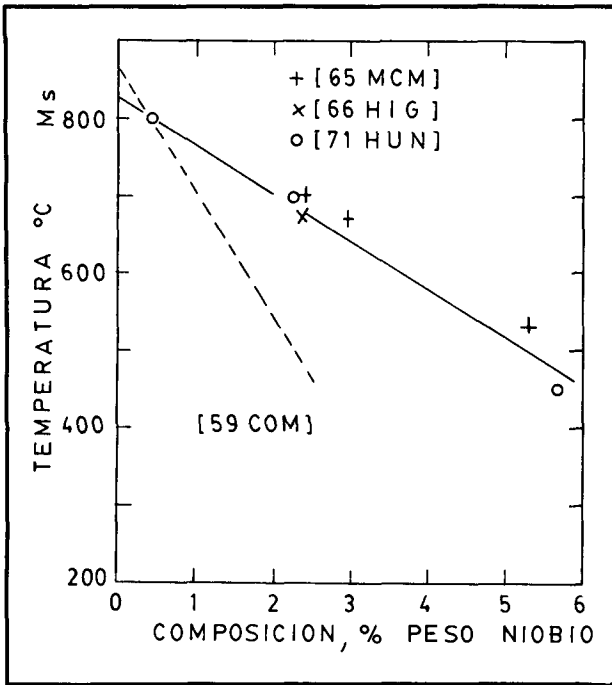


Fig. 2: Temperatura de Transformación Martensítica (M_s) en función del % en peso de Niobio.

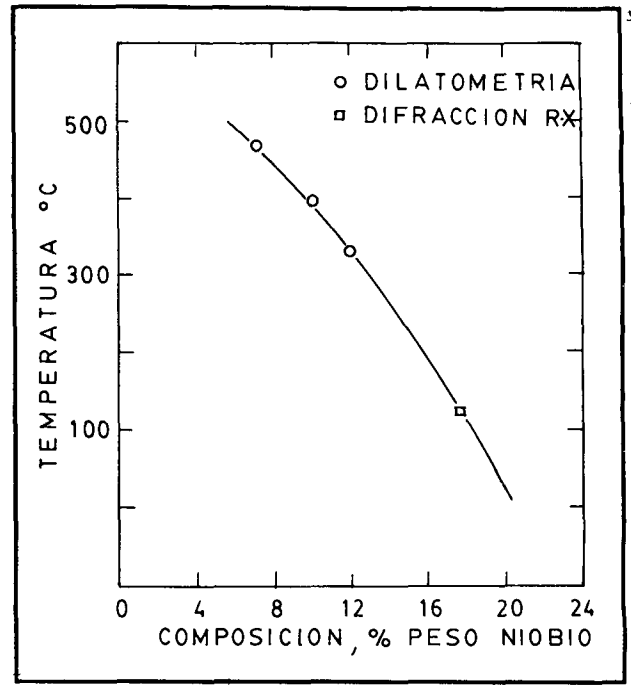


Fig. 3: Temperatura de formación de fase omega (M_{ω}) por templado, en función del % en peso de Niobio.

ESQUEMA 6

RUTA DE FABRICACION TUBOS DE PRESION

ALEACION: Zr-2.5% Nb (en peso)

- Doble fusión en horno arco
- ↓
- Inspección ultrasónica
- ↓
- Forjado del lingote (1250 K) fase ($\alpha+\beta$) y templado
- ↓
- Maquinado en tubos
- ↓
- Inspección ultrasónica
- ↓
- Envainado en acero y cobre
- ↓
- Extrusión a Temp. (1120 K) fase ($\alpha+\beta$)
- ↓
- Disolución del Cu y acero
- ↓
- Limpieza (arenado int., pulido mecánico ext.)
- ↓
- Laminado en frío (10-15%)
- ↓
- Limpieza
- ↓
- Laminado en frío (10-15%)
- ↓
- Prueba hidrostática
- ↓
- Limpieza
- ↓
- Inspección ultrasónica
- ↓
- Relevamiento tensiones (24 hs a 675 K) fase α

posibilita obtener una mejor homogeneidad de la aleación y ahorro económico por trabajar a menores temperaturas.

V.1. - Influencia en las propiedades mecánicas

El efecto de la temperatura de templado sobre la dureza (Fig. 4) está relacionado con la aparición y cantidad de precipitados ω , los que dependen para una aleación de Zr-2,5% Nb de la temperatura de templado y ubicación de las líneas de equilibrio ($\beta/\alpha+\beta$), ($\alpha+\beta/\alpha$). ω se forma cuando se tiene un contenido de Nb mayor al 7%.

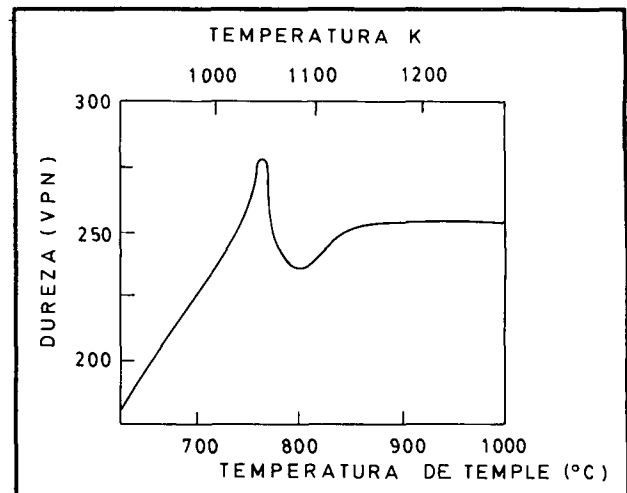


Fig. 4: Efecto de la temperatura de templado en la dureza de una aleación de Zr-2,5% Nb en peso.

Para la Fundición de la Aleación, vemos del diagrama (Fig. 1) que es conveniente formar primero una "liga madre" con menor punto de fusión (cercana al punto congruente) que el Nb puro. Ello

La dureza vs. tiempo, para distintas temperaturas de ensayo, se muestra en la Fig. 4, para probetas que han sido templadas desde 880° C (zona β), resultando inicialmente en una microestructura de martensita. A temperaturas hasta 500° C se obtiene inicialmente un incremento de la dureza, por la formación de precipitados de β Nb (ver diag. de equilibrio, Fig. 1), mecanismo que se emplea para mejorar la resistencia mecánica de estos materiales y que surge del diagrama respectivo.

Para distintas aleaciones de Zr-Nb, irradiadas y ensayadas a 300° C (8) (Fig. 7), se observa que la tensión de fluencia (σ_f) aumenta al incrementarse el contenido de Nb, con una ductilidad mayor para contenidos intermedios de Nb. El mayor σ_f se explica por un mecanismo de endurecimiento por solución sólida y formación de precipitados de β Nb (ver Fig. 5).

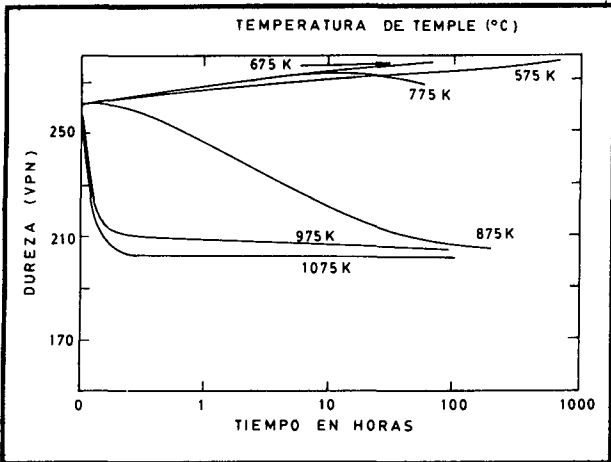


Fig. 5: Efecto sobre la dureza de una aleación de Zr-2,5 % Nb en peso, con el tiempo y temperatura de envejecimiento.

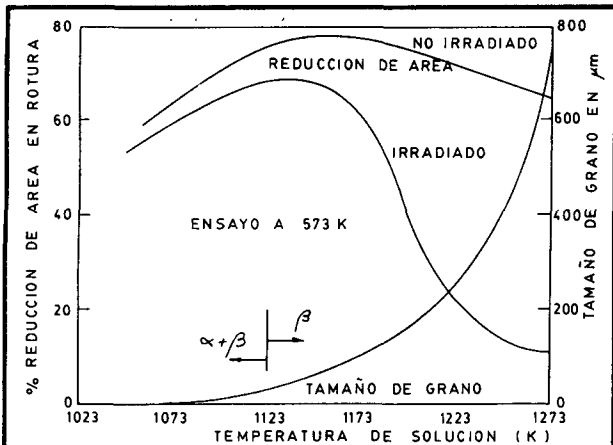


Fig. 6: Efecto de la Temperatura de Solución sobre una aleación de Zr-2,5 % Nb en peso. (Las muestras fueron templadas en agua desde las temperaturas indicadas; irradiadas a 373 K con una fluencia de $4 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$; $E > 1 \text{ MeV}$).

La temperatura de solución vs. ductilidad, se muestra en la Fig. 6 (9), la que puede estar influenciada no sólo por el tamaño de grano, sino también por la cantidad relativa y morfología de las fases α y β

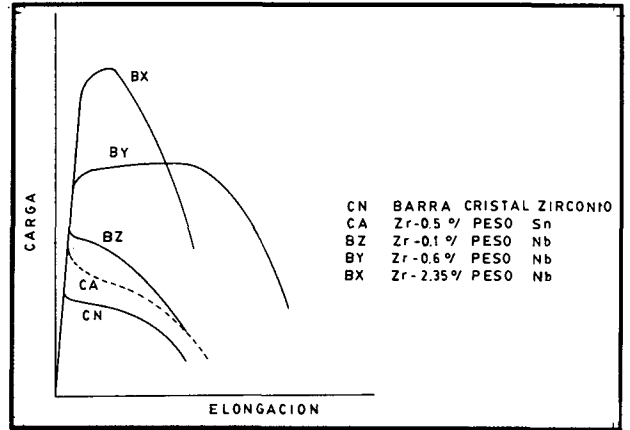


Fig. 7: Efecto de la composición de la aleación, sobre la estabilidad plástica de aleaciones de Circonio irradiadas y ensayadas a 300° C.

presentes luego del tratamiento. Esto dependerá de la ubicación de las líneas de equilibrio en el diagrama.

Un efecto importante, es el denominado "fragilización β", que se manifiesta en una reducción de la ductilidad luego de irradiar (con neutrones de $E > 1 \text{ MeV}$ y fluencia de $6 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$) muestras templadas desde fase β.

Así por ejemplo, se obtienen estos resultados (10):

	deformación %	σ_{UTS}
Muestra enfriada al aire	20	80
(1275 K)	8 (irradiada)	103
Muestra templada	9	116
(1275 K)	3 (irradiada)	149

Ello se puede corregir o controlar en parte, con la temperatura de solución, tratando de que sea lo más baja posible (para que crezca menos el tamaño de grano) pero sin entrar en el campo ($\alpha+\beta$) (a fin de tener solo una estructura final hcp). Esto implica un gran cuidado en las soldaduras y los lugares determinados para ello, según el diseño.

V.2. - Influencia en el comportamiento al Creep y a la Corrosión

Otras propiedades que dependen de la microestructura, son el Creep y la Corrosión. Algunos autores (11), explican diferentes resultados por la variable cantidad de precipitados. Así por ejemplo, las velocidades de deformación para tubos de presión $\dot{\epsilon}_p$ y para vainas combustibles $\dot{\epsilon}_c$, son $\dot{\epsilon}_p = 5 \times 10^{-7}$ y $\dot{\epsilon}_c = 4 \times 10^{-6}$.

La distinta cantidad, tamaño y distribución de precipitados, dependerá del tratamiento térmico empleado, la composición de la aleación y la textura.

En la corrosión se encuentra que aleaciones con contenido de Nb mayor al 0.5% no sufren corrosión nodular (12). Ello, se explica por un efecto de los precipitados de βNb , los que dependen de la solubilidad de Nb en αZr y el tratamiento térmico usado.

Los tratamientos termomecánicos dados a las aleaciones de Circonio, influyen en su comportamiento a la corrosión. La velocidad de oxidación es sensible al tipo de tratamiento empleado.

Se ha encontrado que el método óptimo consiste en realizar templados desde la fase beta, trabajado en frío y luego un tratamiento térmico a 500° C durante 24 horas. Se considera que el mejor comportamiento de la aleación bajo irradiación y en presencia de oxígeno se debe a que la irradiación

acelera el proceso de envejecimiento. La combinación del trabajado en frío y el envejecimiento da origen a precipitados que mejoran las propiedades mecánicas de la aleación y hacen variar la composición de la matriz de tal modo que se aumenta la resistencia a la corrosión.

VI — CONCLUSION

Como conclusión, podemos decir que es fundamental para todo trabajo metalúrgico, el conocimiento, entendimiento y uso racional de los diagramas de fase. Esto permitirá conseguir un mejor resultado tecnológico acompañado de un ahorro económico significativo.

REFERENCIAS

- (1) Shull, R. D., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4, Nº 1 (1983) 5. "Phase Diagram Sample Preparation".
- (2) Kaufman, L. and Bernstein, H., "Computer Calculations of Phase Diagrams", Academic Press (1970).
- (3) Cheadle, B. A. y otros, Nuclear Technology, 57, (1982) 413, "Candu-PHW Pressure Tubes: Their Manufacture, Inspection and Properties".
- (4) Eils, C.E. and Evans, W., AECL-7344, "The Pressure Tubes in the CANDU Power Reactors".
- (5) Abriata, J.P. and Bolcich, J.C., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, Nº 1 (1982) 34, "The Nb-Zr System".
- (6) Winton, J. and Murgatroyd, Electrochem. Tech., 4 (1966) 358, "The Effect of Variations in Composition and Heat Treatment on the Properties of Zr-Nb".
- (7) Cheadle, B.A., CNRL-1208 (1974) 31, "The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys".
- (8) Cheadle, B.A. y otros ASTM, STP 551, (1973), "Zirconium in Nuclear Applications".
- (9) Eils, C.E. and Williams, C.D., Trans. AIME, 245, (1969) 1321.
- (10) Cheadle, B.A., ASTM, STP 633, 472, "Zirconium in the Nuclear Industry".
- (11) Kohn, E., ASTM, STP 633, 402, "In-Reactor Creep of Zr-2.5 Nb Fuel Cladding".
- (12) Sheppard, M.F. and Tyzack, C., ASTM, STP 633, 258, "Corrosion Monitoring of Steam Generating Heavy Water Reactor Pressure Tubes".