

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1985

04.85.20

CNEA-NT 2/85

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

DIFUSION EN INTERFASES. SISTEMA Zr-Nb - 1a. Parte.

✓ Rosa Piotrkowski

✓ Fanny Dyment

Departamento de Materiales

Buenos Aires

ARGENTINA

DIFUSION EN INTERFASES. SISTEMA Zr-Nb - 1a. Parte

Rosa Piotrkowski, Fanny Dymant

RESUMEN

En este trabajo se estudió la difusión de Nb⁹⁵ y Ni⁶³ a lo largo de las interfases α/β del sistema Zr 2.5% en peso Nb. Este es un material de interés nuclear, ya que con él se fabrican los tubos de presión de los reactores tipo CANDU.

Las muestras fueron preparadas, mediante tratamientos térmicos adecuados, que permitieron obtener estructuras bifásicas, dotadas de interfases naturales, estabilizadas y resolubles con el microscopio óptico.

Se estudió la difusión de Nb⁹⁵ en el rango de temperaturas 702-818°C (campo bifásico $\alpha + \beta$), obteniéndose coeficientes de difusión en interfases de 3 a 4 órdenes de magnitud superiores a los de difusión en volumen de Nb en Zr. El gráfico de Arrhenius obtenido no es lineal. La energía de activación tomó valores entre 25 Kcal/mol para bajas temperaturas y 55 Kcal/mol para altas temperaturas.

La energía de activación relativamente alta, así como la relación hallada entre los coeficientes de difusión en interfases respecto de los de volumen, es una característica de la difusión a lo largo de interfases, según se desprende de otros trabajos.

La curvatura del gráfico de Arrhenius podría deberse al hecho de tratarse de muestras policristalinas, con distinto ángulo de desorientación entre cristales, correspondiendo a cada borde de interfase un valor de energía de activación y factor pre-exponencial. Esta dependencia de los parámetros de difusión del ángulo de desorientación, ha sido verificada por otros autores con muestras bicristalinas. Obtuvieron valores máximos para la energía de activación y el factor pre-exponencial para aquellos ángulos que producían mayor densidad de sitios coincidentes en el plano del borde.

Se midió la difusividad del Ni⁶³ a la temperatura de 801°C. El coeficiente de difusión en interfases es 4 ó 5 órdenes de magnitud superior al de difusión en volumen.

Se realizaron autoradiografías de alto poder de resolución a distintas profundidades que indicaron, a pequeñas profundidades una apreciable diferencia de concentración de radiotrazador en cada una de las fases, y una mayor concentración en la zona cercana a los bordes de interfase a profundidades mayores.

I. INTRODUCCION

Los bordes de interfase son constituyentes primordiales de los materiales polifásicos, ya que su estructura y propiedades afectan en forma directa el comportamiento de dichos materiales, lo que determina la importancia de su estudio en la ciencia y la tecnología. La difusión en interfases tiene importancia en fenómenos tales como: deformación plástica a alta temperatura, estabilidad de precipitados, transformaciones de fase en estado sólido, tratamientos superficiales de los materiales, corrosión bajo temperatura.

Se ha demostrado en distintos trabajos (1,...., 12) que los bordes de interfase, así como los bordes de grano y las superficies libres de los sólidos, con los que comparten la categoría de defectos bidimensionales, constituyen caminos rápidos para la difusión. En una recopilación actualizada(13), se registra sólo una decena de trabajos de difusión en bordes de interfase, en tanto que el número de trabajos en borde de grano es diez veces superior. Además sólo algunos trabajos fueron realizados en interfases naturales, con adecuadas características de reproducibilidad y estabilidad estructural y termodinámica. Este aspecto, la obtención de interfases adecuadas, es de capital importancia; precisamente las dificultades experimentales inherentes al mismo motivan la escasez de trabajos hasta el momento actual.

Existen distintos métodos para la obtención de interfases. El más sencillo experimentalmente consiste simplemente en la soldadura de ambas fases, pero a partir del mismo se obtienen interfases artificiales, con una densidad de defectos anómalamente alta (2,7).

Los tres procesos principales que conducen a la obtención de interfases naturales son:

a) Nucleación y crecimiento de una fase en el seno de otra b) Difusión. c) Solidificación.

a) Aaron y Weinberg (3) trabajaron con el sistema Cu 14% peso Al. El material fue fundido en vacío y trabajado en caliente (800-830°C). Posteriormente fue solubilizado en vacío a 950°C (campo β) durante 60 hs., obteniéndose gran tamaño de grano ($\sim 3000\mu\text{m}$). Luego fue recocido a 600°C (campo bifásico $\beta + \gamma_2$) durante varios días. Con este procedimiento obtuvieron muestras bifásicas con una matriz β rica en Cu, con precipitados γ_2 dentro de los granos pero preferentemente a lo largo de los bordes de grano. Los precipitados nucleados en el borde de grano, crecieron hasta reemplazar totalmente al mismo, de modo que cada borde de grano β fue reemplazado por dos bordes de interfase β/γ_2 , separados por una capa delgada ($\sim 40\mu\text{m}$) de fase γ_2 . Se eliminaron así los bordes de grano β como caminos rápidos alternativos para la difusión. Observaciones del mismo material realizadas por otros autores con el microscopio electrónico de barrido (9), revelaron la existencia de pocos bordes de grano γ_2 en la delgada capa crecida. Precisamente por ser tan escasos y de tan pequeña longitud (ancho de la capa γ_2), no fueron eficientes como caminos rápidos competitivos. Los bordes de interfase corres

pendientes a los precipitados discretos, crecidos en el interior de los granos β , por estar desconectados entre sí, tampoco proveyeron corto-circuitos para difusión. En cuanto a la morfología de las interfases continuas, se observó la alternancia de tramos respectivamente lisos y rugosos, cambiando el carácter de los mismos al intersectar bordes de grano γ_2 .

Estudios de difusión de Ag^{110} y Ni^{63} a lo largo de estas interfases (3,9, 10), tanto cuantitativos como cualitativos con autoradiografías, dieron como resultado coeficientes de 3 a 6 órdenes de magnitud superiores a los de difusión en volumen.

- b) Juvé-Duc, Treheux y Guiraldenq (11) obtuvieron una única interfase natural, plana, de gran dimensión, estable y reproducible de ferrita/austenita. Trabajaron con aceros austeníticos con 18% Cr y 10% Ni, de distinta pureza. Por medio de la acción de un metal alfégeno, de bajo punto de fusión y pequeña solubilidad en la ferrita, tal como el aluminio, lograron formar mediante tratamientos térmicos cercanos a los 1000°C, una delgada capa superficial de ferrita sobre el acero austenítico, y, por consiguiente, una interfase α/γ . Debido a la baja solubilidad del Al en la ferrita, obtuvieron rápidamente gradientes de concentración despreciables a ambos lados de la interfase, eliminando así la transición química a través de la misma. Quedaron entonces como parámetros: la transición cristalográfica (bcc/fcc) y el grado de pureza del material utilizado.

La interfase así elaborada fue caracterizada con la difusión de Fe^{59} encontrándose una fuerte dependencia de los parámetros de difusión con el grado de pureza de la aleación. En aleaciones de pureza comercial la difusividad en el borde de interfase fue 4 órdenes de magnitud superior a la del borde de grano austenítico a altas temperaturas, siendo la energía de activación 4 veces superior. En aleaciones de alta pureza la difusividad en interfase a altas T fue 1 orden de magnitud superior a la de borde de grano austenítico y la energía de activación fue menor en un 20%.

Estos autores, a partir de sus resultados, atribuyen los altos valores de coeficientes de difusión y energías de activación para difusión en interfases obtenidas por otros autores, al tenor de impurezas de los materiales bifásicos utilizados. Dado que en el caso por ellos estudiado, había en la interfase una discontinuidad cristalográfica (fcc/bcc) y que para alta pureza los resultados difirieron poco de la difusión en bordes de grano austenítico, infieren que este tipo de transiciones influiría poco en la difusión en interfases.

- c) Straumal, Klinger y Shvindlerman (12) estudiaron la dependencia de la difusión en bordes de interfase con los parámetros cristalográficos de dichos bordes: plano del borde y ángulo de desorientación de los cristales a través del mismo. Para ello elaboraron muestras bicristalinas de Sn/Ge. El método de crecimiento de los bicristales es adecuado para sistemas cuyos componentes formen un diagrama eutéctico, donde la temperatura del eutéctico sea cercana a la temperatura de fusión de uno de los componentes, y que además,

la solubilidad mutua de los mismos sea muy pequeña. En tales sistemas, las entropías de cristalización de ambos elementos es diferente, por lo tanto la cristalización del elemento de mayor punto de fusión sólo comienza cuando terminó la cristalización del otro (14). Utilizando como "semillas" de cristalización monocristales de ambos elementos, y variando la orientación entre los mismos, se eligen los parámetros cristalográficos del borde de interfase.

Los autores encontraron, difundiendo In, que tanto los coeficientes de difusión en interfases como las energías de activación, tomaban valores máximos para ciertos ángulos de desorientación entre los cristales. Dichos ángulos, considerados especiales en el marco de la teoría de redes de sitios coincidentes, son aquéllos para los cuales la densidad de sitios coincidentes de ambos cristales es máxima en el plano del borde (15).

En trabajos realizados en difusión en bordes de grano, también con bicristales (16), se halló que para los ángulos especiales los coeficientes de difusión tomaban valores máximos, en tanto que las energías de activación tomaban valores mínimos. Straumal et al. demostraron que estas diferencias se deben al valor de cierta temperatura llamada por ellos temperatura de compensación, comparado con los valores de temperaturas del intervalo de trabajo. La temperatura de compensación es aquella donde se intersecan las rectas de Arrhenius correspondientes a distintas desorientaciones, cuando existe una relación lineal entre la energía de activación y el logaritmo del factor de frecuencia. Si la temperatura de compensación es menor que las temperaturas del intervalo de trabajo, se espera que a mayores coeficientes de difusión correspondan mayores energías de activación y factores pre-exponenciales. Contrariamente, si la temperatura de compensación es mayor que las temperaturas del intervalo de trabajo, a mayores coeficientes de difusión corresponderían menores parámetros de difusión.

El hecho de que los parámetros de difusión Q y D_0 , tomen estos valores mayores para la difusión a lo largo de bordes de interfase implicaría un mecanismo más complicado que el de vacancia simple, involucrando el movimiento cooperativo de un conjunto de átomos.

El objetivo de este trabajo fue estudiar difusión en interfases de un material de base Zr, por su interés nuclear. Se eligió por su mayor sencillez el método de nucleación y crecimiento para la obtención de muestras bifásicas que resultaron así policristalinas. La aleación más adecuada, por el tamaño de las zonas de cada fase, resultó ser la constituida por Zr2.5%Nb que es el material con que se fabrican los tubos de presión de los reactores tipo CANDU.

Se estudió la autodifusión de Nb⁹⁵ en el rango 702-818°C y la difusión de Ni⁶³ a 801°C por la especial aptitud de este radiotrazador para las técnicas autoradiográficas de alta resolución.

II. METODO EXPERIMENTAL

II.1. Elección de la Aleación.

Se hizo un estudio metalográfico de un conjunto de unas 40 muestras de base Zr (Zr1%Nb, Zr2.5%Nb, Zr20%Nb, Zr3%Nb1%Sn; porcentajes en peso) sometidas a 8 tratamientos térmicos distintos (17), con el fin de buscar estructuras estabilizadas y resolubles con el microscopio óptico. Las muestras fueron pulidas mecánicamente con papel esmeril hasta grado 600 y luego pulidas químicamente con una solución 45% glicerina, 45% ácido nítrico y 10% ácido fluorhídrico que revela la estructura. La elección recayó en el sistema Zr2.5%Nb, preparado por Wah Chang Co., recocido durante 100 días a una temperatura que fluctuó entre 800 y 820°C, luego de ser solubilizado una hora a 1050°C, en la fase β para ser finalmente templado a 0°C.

Las figuras 1 a 3 muestran micrografías de distintos aumentos del sistema elegido, en tanto que la figura 4 muestra el diagrama de fases de la aleación Zr-Nb (18).

Durante el largo tratamiento térmico a la temperatura menor, correspondiente al campo bifásico, la fase α (hcp) nuclea y crece preferencialmente en los bordes de grano β (bcc), reemplazando cada borde de grano β por dos bordes de interfase separados por una capa delgada (15-30 μ m) de fase α . El diámetro de los granos β fluctúa entre algunas centenas y miles de μ m. Los precipitados α que existen en el interior de la matriz β , por ser discontinuos, no enmascaran los resultados de difusión a lo largo de las interfases. Se observa en la micrografía de mayor aumento la estructura martensítica α' obtenida por templado de la fase β . Las muestras tienen los bordes de interfase mucho más lisos que los obtenidos en el sistema Cu-Al (Figura 14), descripto en I.

II.2. Estabilidad de la Estructura.

Se realizaron 3 recocidos en el campo bifásico variando la duración de los mismos, a fin de encontrar un tiempo mínimo para el cual la estructura estuviera estabilizada. En todos los casos, se hizo previamente una solubilización de 1 hora a 1050°C (campo β). Los tres recocidos se muestran en la Tabla I.

Tabla I

T (°C)	t (días)
1) 780-836	68
2) 828-830	11
3) 815-820	25

Se compararon 2 micrografías de una misma muestra: una de ellas luego del recocido 1) y otra luego de 1) + 2). Se encontró sólo la leve diferencia debi

da a la inclinación de los granos respecto a la normal a la superficie de la muestra, que debió ser pulida nuevamente para sacar la micrografía luego del recocido 2). Se comprobó así que el recocido 1) producía estructura ya establecida.

Micrografías de probetas recocidas según 3) mostraron tamaño de zonas de cada fase similar al obtenido con 1) y también con el recocido de 100 días. Dado que se calculó que las experiencias de difusión durarían a lo sumo 10 días a 820°C, se consideró que el tratamiento 3) era adecuado para preparar el material bifásico. Se compararon micrografías tomadas de la misma muestra, posteriores al recocido 3), antes y después del recocido de difusión, que mostraron que la estructura no se había modificado durante el mismo.

La Tabla II muestra valores de concentración de Nb de equilibrio en cada fase extraídos de (18), y valores medidos con la microsonda electrónica en la muestra que fue sometida a los dos recocidos sucesivos 1) + 2).

Tabla II

T°C	c_{α} (% en peso)	c_{β} (% en peso)
830	0.3 (18)	3.5 (18)
830	0.4 (medido)	3.4 (medido)

II.3. Experiencias de Difusión.

II.3.1. Materiales.

Como se dijo previamente en II.1. la aleación fue preparada por Wah Cang Co., a partir de esponja de Zr, en forma de barras cilíndricas de 13mm de diámetro. De las mismas fueron seccionadas con sierra de diamante probetas de 4mm de espesor, una de cuyas caras fue pulida en la forma antes descripta. Se sometieron las muestras al tratamiento térmico 3) descripto en II.2 a fin de obtener la estructura bifásica adecuada.

El Nb^{95} fue preparado por Rohstoff-Einfuhr. Se adquirió en la forma de complejo oxalato disuelto en ácido oxálico. Es un emisor de rayos β de 160 Kev y rayos γ de 760 Kev. Su vida media es de 35 días.

El Ni^{63} fue preparado por New England Nuclear, en la forma de cloruro disuelto en ácido clorhídrico. Es un emisor de rayos β de 67 Kev, que debido a su baja energía son especiales para impresionar las placas radiográficas de alta re-

solución. Su vida media es de 125 años.

II.3.2. Tratamientos Térmicos.

Los recocidos para obtener la estructura bifásica fueron realizados indistintamente en hornos Termoquar ($\Delta T = \pm 5^\circ\text{C}$) o Chevenard-Journier ($\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$). Los recocidos de difusión, exclusivamente en hornos Ch.J. En ambos casos las muestras fueron envueltas en láminas de Ta de alta pureza, y selladas en tubos de cuarzo con ligera sobrepresión de Ar de pureza 99.998%.

II.3.3. Depósito Electrolítico del Trazador.

Nb^{95} : Se utilizó como medio el dimetil sulfóxido (19). Con corrientes normales (2 mA) y concentraciones normales (aproximadamente 50 λ de radiotrazador en 5ml de DMSO) la electrólisis ocurría con lentitud, saturándose a la media hora y dando lugar a depósitos poco activos. Se ensayaron dos métodos para mejorar la deposición: a) Aumentar la corriente hasta 40 mA activando el proceso con breves pulsos negativos cuando se llegaba a saturación. Se lograron de este modo depósitos adherentes, activos, homogéneos y algo opacos. b) Trabajar con corrientes normales, aumentando considerablemente la concentración de radio trazador. Se lograron depósitos adherentes, activos, homogéneos y más brillantes que con el método a).

Ni^{63} : Se usó como medio el DMSO, en las condiciones normales. En pocos minutos de electrólisis se obtuvieron depósitos totalmente adecuados.

La calidad de los depósitos fue en todos los casos asegurada mediante autoradiografías.

II.3.4. Perfiles de Penetración

Nb^{95} : Se utilizó el método de seccionamiento directo (20,21). La actividad de cada capa, proporcional a la concentración de radiotrazador, fue medida con un detector de INA(T1).

Ni^{63} : Se utilizó el método de Gruzín (20,21). La actividad residual en la probeta se midió con un detector de Si.

La penetración se determinó en ambos casos por diferencia de peso, por lo que se midió la densidad y el diámetro de las muestras.

Antes del seccionamiento las muestras fueron cilindradas, reduciendo su diámetro en 1mm, a fin de que los resultados no se vieran afectados por la difusión superficial.

III. RESULTADOS

* Para analizar los resultados se utilizó el modelo de Fisher para difusión en borde de grano adaptado a interfaces (2,22). Según este modelo, a partir de una penetración donde comienza a predominar la difusión en interfaces, se espera una dependencia lineal de $\ln(c)$ con x .

c : concentración específica de radiotrazador.

x : penetración.

Vale para D_i , coeficiente de difusión en interfaces:

$$D_i = \delta^{-1} y_0^2 D_{ef}^{1/2} (\pi t)^{-1/2}$$

δ : ancho de la interfase, a la que se le atribuye el valor $5\text{\AA}$

y_0 : $1/p$; p : pendiente de la recta $\ln(c)$ vs. x .

t : duración del recocido de difusión a la temperatura T .

$D_{ef} = (D_{\alpha}^{1/2} + D_{\beta}^{1/2})^2$; $D_{\alpha,\beta}$: coeficientes de difusión en volumen en cada fase a temperatura T .

III.1. Nb⁹⁵

Se concretaron 5 experiencias de difusión, detalladas en la Tabla III, donde figuran por orden de realización.

Dado que en el rango de temperaturas estudiado, el coeficiente de difusión en la fase β es varios órdenes de magnitud superior al de la fase α (23,24), es $D_{ef} \approx D_{\beta}$.

Tabla III

	T (°C)	t (seg)	D_i (*) (cm ² /seg)	D_{β} (**) (cm ² /seg) $\times 10^{11}$
1)	818	670800	$(1.7 - 2.0) \times 10^{-6}$	8.2 - 12.0
2)	750	1112400	$(2.7 - 4.5) \times 10^{-7}$	3.5 - 9.5
3)	702	1212840	$(2.0 - 4.1) \times 10^{-7}$	1.8 - 7.8
4)	802	692340	$(9.7 - 12.1) \times 10^{-7}$	7.4 - 11.0
5)	785	92400	$(7.0 - 9.7) \times 10^{-7}$	5.4 - 10.0

(*): $\delta = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$

(**): valores extrapolados de (23)

Las figuras 5 a 9 muestran los perfiles de penetración en función de la penetración y del cuadrado de la misma. En cada una de las curvas $\ln(c)$ vs. x se encontró una zona lineal a partir de cierta penetración, lo que autorizó a aplicar el modelo de Fisher. En los gráficos $\ln c$ vs. x^2 , aún a pequeña profundidad donde predominaría la difusión en volumen no se observa una línea recta pues la existencia de dos fases da lugar a la suma de dos exponenciales del tipo $C(x,t) = A(t) \exp(-x^2 / 4Dt)$. Cabe destacar que la curva de penetración de la experiencia 4) presenta evidencias de evaporación superficial del trazador, cosa que no ocurre con las otras, que contrariamente evidencian cierta retención del mismo en la superficie, a pesar de que las condiciones experimentales fueron en principio similares.

La figura 10 muestra el gráfico de Arrhenius obtenido con los respectivos errores. El gráfico de Arrhenius es curvo. La energía de activación varía entre 25 Kcal/mol para bajas temperaturas y 55 Kcal/mol para altas temperaturas.

III.2. Ni⁶³

Se hizo una experiencia de difusión a $T=801^\circ\text{C}$, $t=2400$ seg.

El perfil de concentración $\ln(c)$ vs. x presenta linealidad a partir de cierta profundidad. Se obtuvo un coeficiente de difusión para interfases que fluctúa entre 1.2×10^{-1} y 1.2×10^{-2} según el valor considerado para $D_{\text{ef}}(26)$.

Las autoradiografías correspondientes a una penetración de pocos micrones muestran mayor concentración de radiotrazador en la fase β que en la fase α . Las autoradiografías sacadas a mayor profundidad (140-150 μm) muestran además un mayor ennegrecimiento en las zonas cercanas a las interfases. Esto se observa en las figuras 11 y 12, donde se aprecia el perfecto acuerdo de los detalles de la autoradiografía con la estructura de la muestra.

En las figs. 13a y 13b se ve que en las autoradiografías los granos β , si bien siempre aparecen más oscuros que los granos α , no tienen todos el mismo ennegrecimiento. Comparando autoradiografías correspondientes a distintas profundidades, se ve que los granos β más oscuros van disminuyendo en tamaño con la profundidad, en tanto que granos β relativamente más claros van aumentando su tamaño.

IV. DISCUSION

De la expresión D_i , se desprende la necesidad de conocer el coeficiente de difusión en volumen en cada una de las fases. Estas mediciones no fueron aún realizadas. Sin embargo, por tratarse de una aleación de bajo contenido de Nb (Tabla II), se consideró lícito utilizar los valores hallados en la literatura en Zr puro (23, 24, 25).

Esto estaría avalado por trabajos realizados en otras aleaciones, como el

de Pontau y Lazarus (27), de autodifusión de Ti y Nb en aleaciones Ti-Nb de distintas concentraciones. Aplicando los resultados obtenidos por dichos autores, se espera una diferencia entre los coeficientes de difusión en volumen en Zr puro y en Zr_{2.5}Nb, de un 30% para bajas temperaturas y de un 8% para altas temperaturas.

Se cumple:
$$\frac{\Delta D_i}{D_i} \sim \frac{1}{2} \frac{\Delta D_{ef}}{D_{ef}}$$

O sea que los valores de D_i se verían afectados en un 15% a lo sumo, por utilizar en nuestra aleación los coeficientes correspondientes a Zr puro. Existe otro problema, el rango de temperaturas estudiado (702-818°C), está por debajo del campo de existencia de la fase β en Zr puro ($T(\alpha \rightarrow \beta) = 863^\circ\text{C}$). Por lo tanto, los valores de D_β deben ser extrapolados del gráfico de Arrhenius. El Zr es uno de los metales de comportamiento anómalo para la difusión, presentando un gráfico de Arrhenius curvo en la fase β . Esto hace que la extrapolación para bajas T de D_β sea más difícil. Extrapolando con distintas curvas posibles se obtienen variaciones de D_β que fluctúan entre 50% para altas T y 300% para bajas T.

En el rango de T estudiado, D_α es, por lo menos dos órdenes de magnitud inferior a D_β . De la Tabla II se desprende que el contenido de Nb en la fase α es tan bajo que el error cometido por considerar en dicha fase los valores en Zr puro es despreciable. Podemos entonces tomar, como hicimos en este trabajo $D_{\beta} \sim D_\beta$. En la Tabla II se ve que la fluctuación de los posibles valores de D_β afectan a D_i entre un 20% y un 100% para altas y bajas T respectivamente.

Los valores obtenidos para D_i están asegurados en el orden de magnitud. Dichos valores son de 3 a 4 órdenes de magnitud superiores a los valores extrapolados D_β , que es a la vez mucho mayor que D_α . Esto muestra el comportamiento como corto-circuito de los bordes de interfase α/β del sistema Zr_{2.5}Nb, lo que se ve confirmado por las autoradiografías obtenidas con Ni⁶³. El grado variable de ennegrecimiento observado en dichas autoradiografías, en diferentes granos β , así como la disminución de tamaño de granos más oscuros y el aumento de tamaño de los más claros al aumentar la profundidad, se explica como en (9, 10), comparando el rango de partículas β^- del Ni⁶³, que es de unos 10 μm con el tamaño de granos β que varía entre 100 y 1000 μm .

Como se ve en la figura 10, la curvatura para el gráfico de Arrhenius obtenida en este trabajo supera las franjas de error de los coeficientes de difusión.

Dicha curvatura podría explicarse en base a los diferentes ángulos de desorientación entre cristales de nuestras muestras policristalinas, contribuyendo cada borde con un coeficiente de difusión diferente, y con diferentes energías de activación y factor pre-exponencial. Las energías de activación obtenidas por Straumal et al. (12) trabajando con bicristales de Sn/Ge con ángulo de desorientación conocido, varían entre 10 y 20 Kcal/mol variando el ángulo; o sea presentan una variación del 100%. Los valores obtenidos para Q_i en este trabajo varían entre 25 y 55 Kcal/mol, o sea presentan una variación similar.

Las energías de activación obtenidas son altas, dado que Q_i/Q_β fluctúa en-

tre 0.8 y 2.0 y Q_i/Q_{α} fluctúa entre 0.7 y 1.7, siendo $Q_{\alpha,\beta}$ las energías de activación en volumen para cada fase. Estos altos valores de Q_i se explicarían por ser el material utilizado de pureza comercial.

En el trabajo realizado por Juvé-Duc et al. (11) en la interfase α/γ de aceros con 18%Cr10%Ni, obtuvieron los valores $Q_{i1} = 73$ Kcal/mol, $Q_{i2} = 37$ Kcal/mol, siendo 1: acero de pureza comercial; 2: acero de alta pureza. Para esos aceros es $Q_{\alpha} \sim 60$ Kcal/mol.

La aleación estudiada constituye el material de los tubos de presión de los reactores CANDU; si bien la relación porcentual entre fases α y β y la composición de las mismas no es la que corresponde a la presente en los tubos de presión, los resultados obtenidos en este trabajo son aplicables en primera aproximación. De ahí la importancia tecnológica de los mismos.

V. CONCLUSIONES

Se estudió la difusión, en las interfases α/β del sistema Zr2.5% en peso Nb, de Nb⁹⁵ en el rango 702-818°C, y de Ni⁶³ a 801°C. Las muestras bifásicas policristalinas fueron obtenidas por el método de nucleación y crecimiento de una fase en el seno de otra, preferentemente en los bordes de grano.

Con ambos trazadores se obtuvieron coeficientes de difusión 3 a 5 órdenes de magnitud superiores a la difusión en volumen de Nb en Zr puro. Estas mediciones están aseguradas dentro del orden de magnitud.

Con el Nb⁹⁵ se obtuvo un gráfico de Arrhenius curvo, con energías de activación que fluctúan entre 25 Kcal/mol para bajas T y 55 Kcal/mol para altas T. La curvatura se explicaría por tratarse de muestras policristalinas, contribuyendo cada borde de interfase con distintos parámetros de difusión (Q y D_0), debido al particular ángulo de desorientación de los cristales que confluyen en dicho borde. Los altos valores de Q_i (comparables o superiores a los correspondientes a difusión en volumen de Nb en Zr), se deberían al tenor de las impurezas de la aleación utilizada, que es de pureza comercial.

Con el Ni⁶³ se hizo un estudio comparativo de micrografías y autoradiografías de alto poder de resolución, tomadas a la misma profundidad en la misma muestra que permitieron corroborar el comportamiento como cortocircuito de las interfases α/β del Zr 2.5%Nb.

Futuras mediciones a realizarse en muestras monofásicas α y β de la misma composición que la que existe en cada fase de las muestras bifásicas, permitirán disminuir considerablemente la franja de error de los coeficientes de difusión del presente trabajo. También conviene ir variando la relación porcentual entre fases α y β a fin de acercarse lo más posible a la composición real del material que constituye los tubos de presión de los reactores tipo CANDU. De todos modos no se esperan variaciones en el orden de magnitud de los coeficien

tes ni variaciones cualitativas en los gráficos de Arrhenius.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Dra. D. Arias por la provisión del material de partida así como por las valiosas sugerencias para la obtención del material bifásico; a la Srta. S. Bermúdez por su colaboración en el trabajo metalográfico; al Lic. G. Losano por su colaboración en las experiencias de difusión; al Lic. E. Vicente por su asesoramiento acerca de solidificación eutéctica.

VI. REFERENCIAS

1. P.L. Gruzin, V.V. Mural. Metalloved. Term. Obrab. Met. 13, (1968)
2. A. Bondy, P. Regnier, V. Levy. Scripta Met., 5, 345 (1971)
3. H.B. Aaron, F. Weinberg. Acta Metall., 20, 339, (1972)
4. A.G. Dirks, J.L. Meijering. Acta Metall., 20, 1101, (1972)
5. M.R. Jackson, J.I. Goldstein, R. Kraft. Metall. Trans., 4, 2145, (1973).
6. S.Z. Bokshtein, M.A. Gubariewa, S.T. Kishkin, L. M. Moroz, Rep. URSS Sci. Acad., 215, (1974).
7. B. Job, J. Mathie, P. Regnier. Acta Metall., 22, 1197 (1974).
8. E. Ho, G.C. Weatherly. Acta Metall., 23, 1451, (1975).
9. E.J. Ruzzante, S. Kurokawa, E.A. García, F. Dymont. Acta Metall., 28, 699, (1980)
10. R. Piotrkowski, C. Neuman, F. Dymont. Scripta Met., 15, 303, (1981)
11. D. Juve-Duc, D. Treheux, P. Guiraldeng. Acta Metall., 27, 1487, (1979)
12. B.B. Straumal, L.M. Klinger, L.S. Shvindlerman. Acta Metall. Pre-print. (1983).
13. Grain Boundary Structure & Kinetics. ASM Mat. Sci. Sem. (1979).
14. R. Elliot. Int. Met. Rev., 22, 161, (1977).
15. W. Bollmann. Crystal Defects & Crystalline Interfaces. Springer-Verlag, New York, (1970).
16. A.N. Aleshin, V. Yu. Aristov, B.S. Bokshtein, L.S. Shvindlerman. Phys. Stat. Sol. (a), 45, 359, (1978)
17. R. Piotrkowski, G.L. Vigna, D.E. Arias. A publicar (1984).
18. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, 34, (1982).
19. E. Santos, F. Dymont. Plating, 60, 821, (1973).
20. P. Shewmon. Diffusion in Solids. Mc Graw Hill, (1963)
21. Y. Adda, J. Philibert. La Diffusion dans les Solids. Presses Universitaires de France. (1966).
22. J.C. Fisher. J. Appl. Phys., 22, 74, (1957)
23. J.I. Federer, T.S. Lundy. Trans. AIME, 227, 592, (1963).
24. F. Dymont, C.M. Libanati. J. of Mat. Sci., 3, 349, (1968)
25. J. Horvath, F. Dymont, H. Mehrer. J. of N. Mat. Aceptado para su publicación. (1984).
26. T.R. Anthony, J.W. Miller, D. Turnbull. Scripta Met., 3, 183, (1969)
27. A.E. Pontau, D. Lazarus. Phys. Rev. B, 19, 4027, (1979)

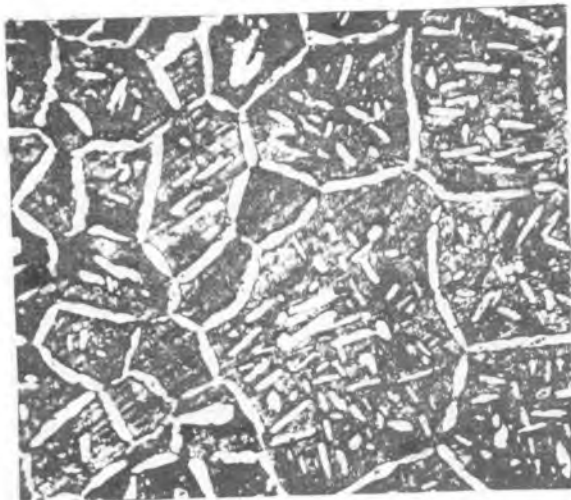


Fig. 1 - Micrografia Óptica - 60X
 Parte oscura: fase β
 Parte clara : fase α

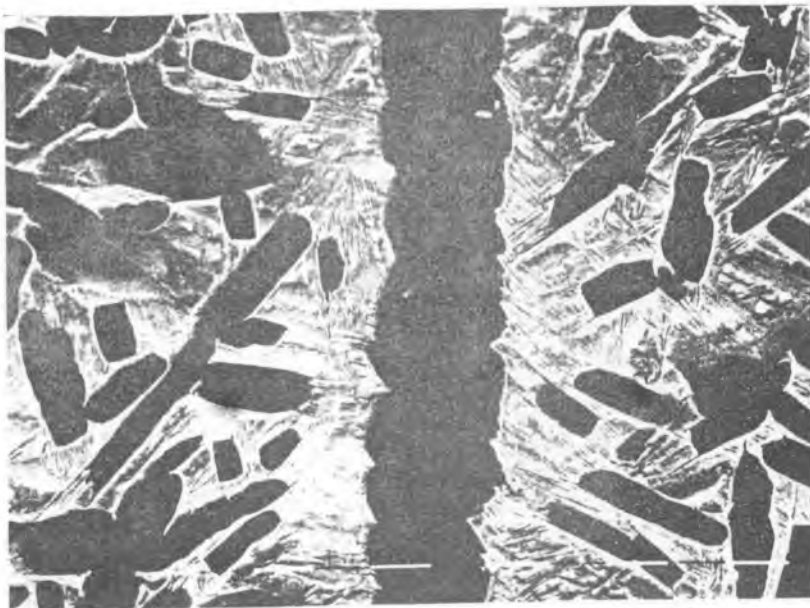


Fig. 2 -
 Micrografia Scanning - 800X
 Parte oscura: fase α
 Parte clara : fase β



Fig. 3 -
 Micrografia Scanning - 1600X

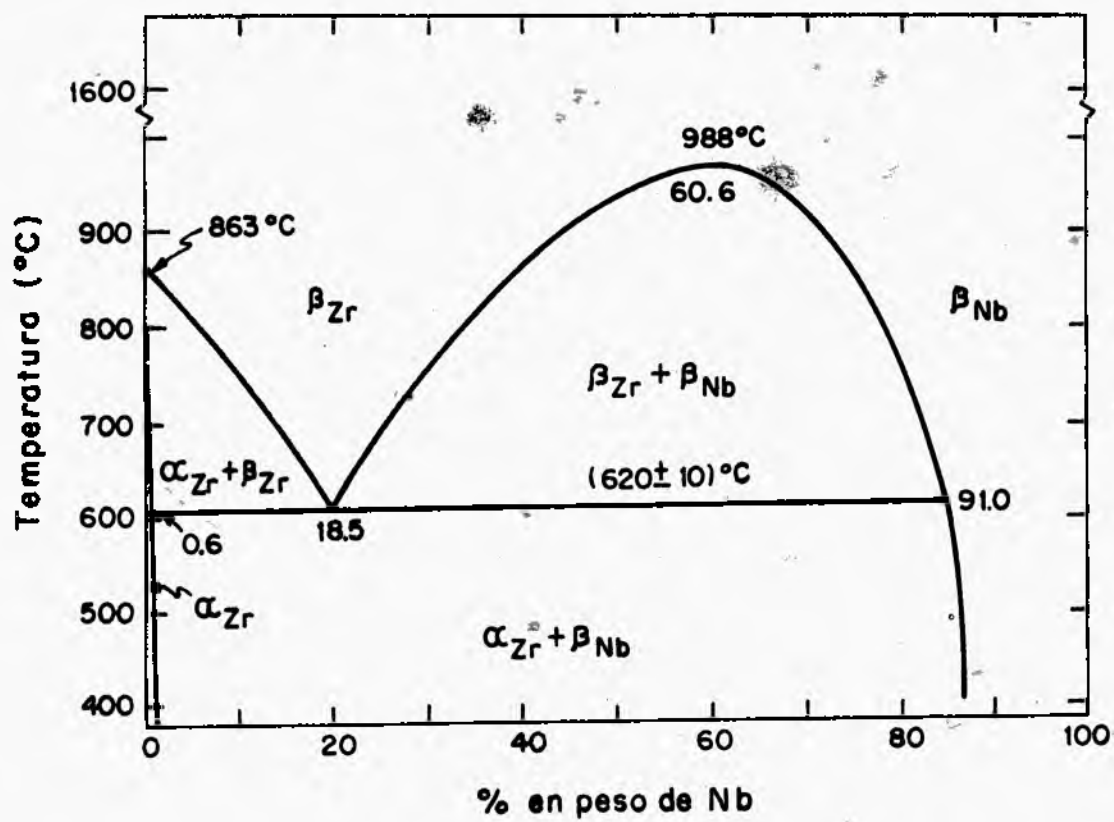


Fig.4 - Diagrama de fases Zr-Nb (18)

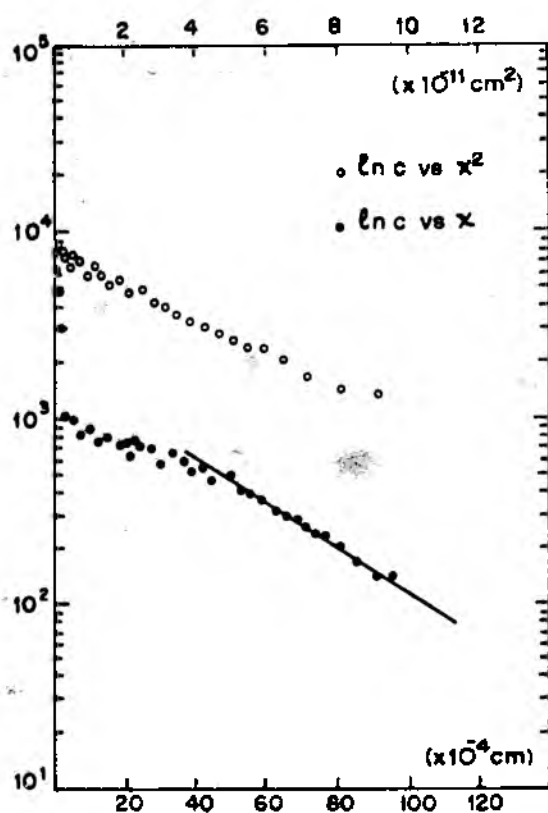


Fig. 5 - Perfil de penetración
 $\text{Nb}^{95} T = 818^\circ\text{C}$, $t = 670800\text{seg}$

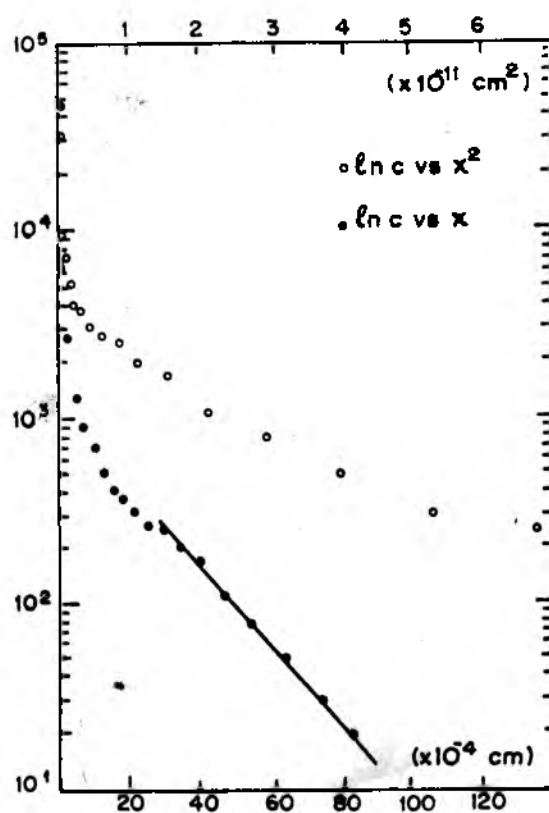


Fig. 6 - Perfil de penetración
 $\text{Nb}^{95} T = 750^\circ\text{C}$, $t = 1112400\text{seg}$

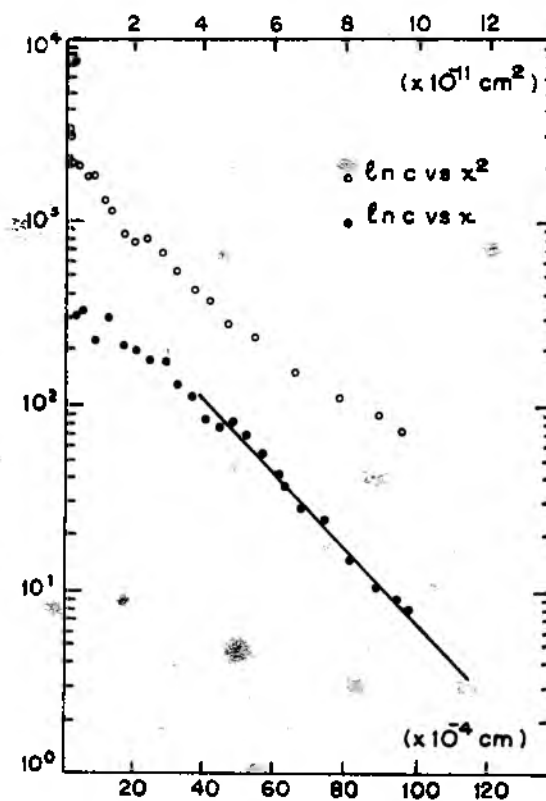


Fig. 7 - Perfil de penetración
 $\text{Nb}^{95} T = 702^\circ\text{C}$, $t = 1212840\text{seg}$

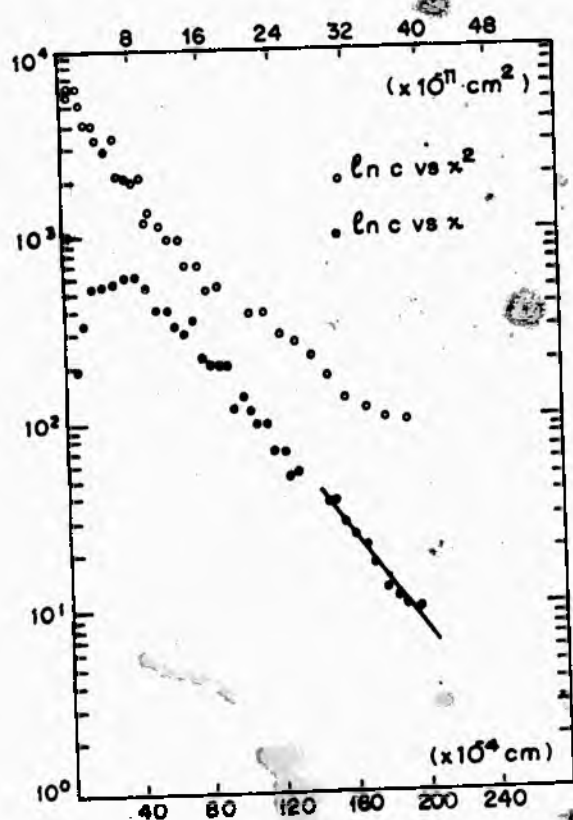


Fig. 8 - Perfil de penetración
Nb⁹⁵ T=802°C, t=692340 seg

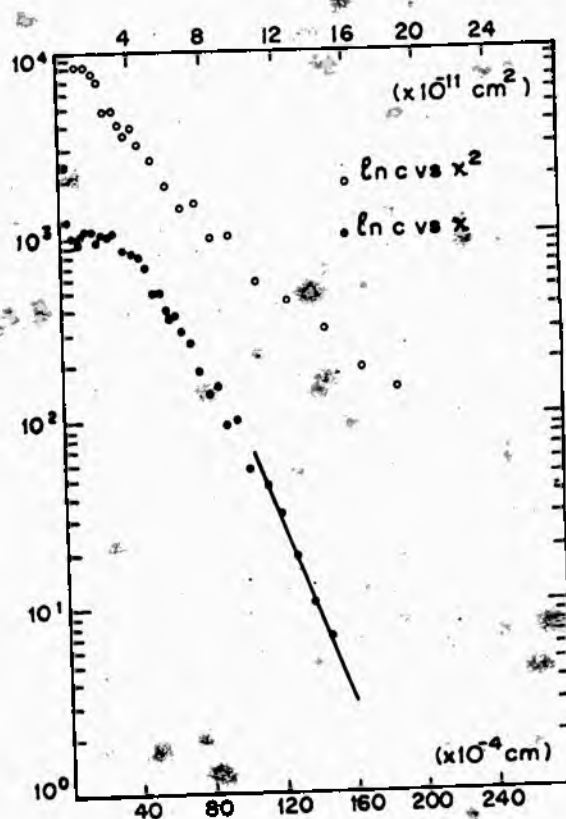


Fig. 9 - Perfil de penetración
Nb⁹⁵ T=785°C, t=92400 seg

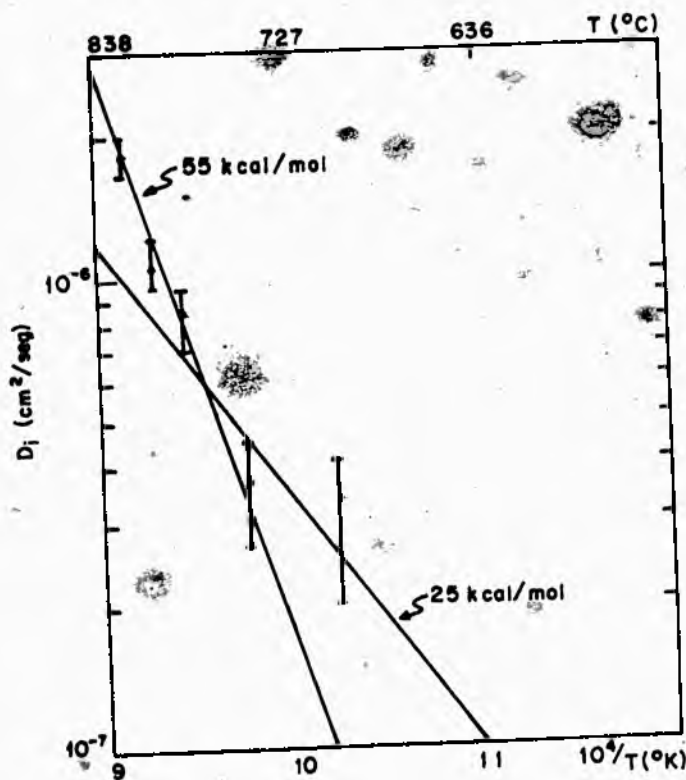


Fig. 10 - Nb⁹⁵ Gráfico de Arrhenius

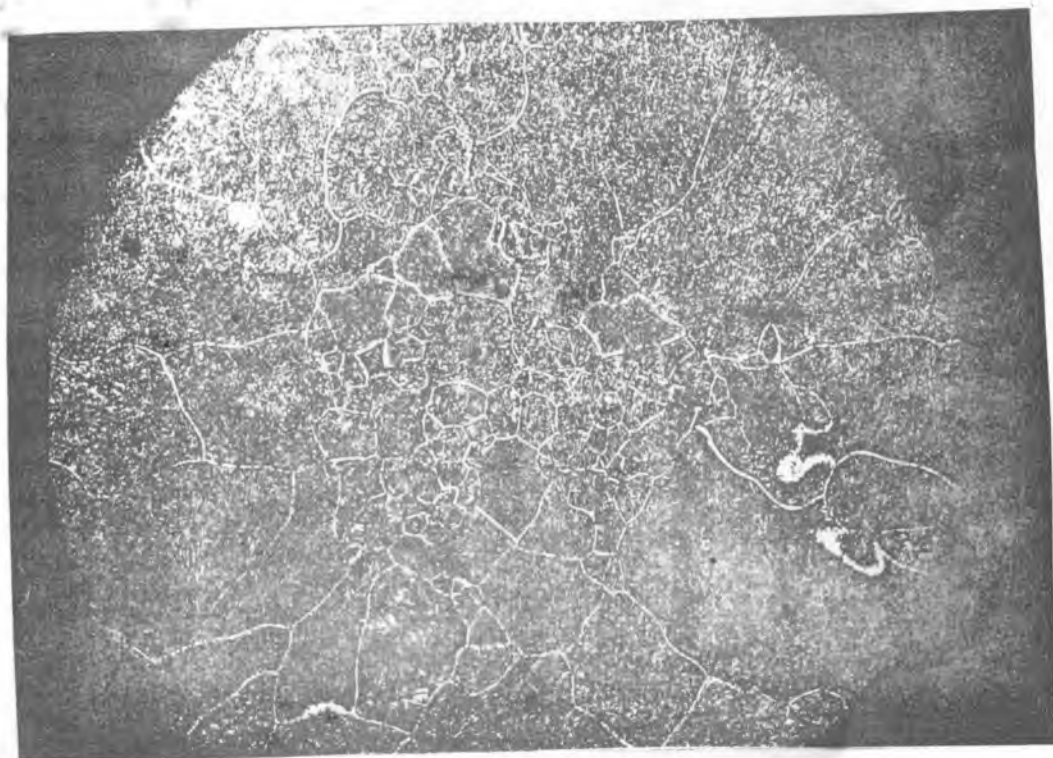


Fig. 11-a . Macrografía 12X. Superficie inicial

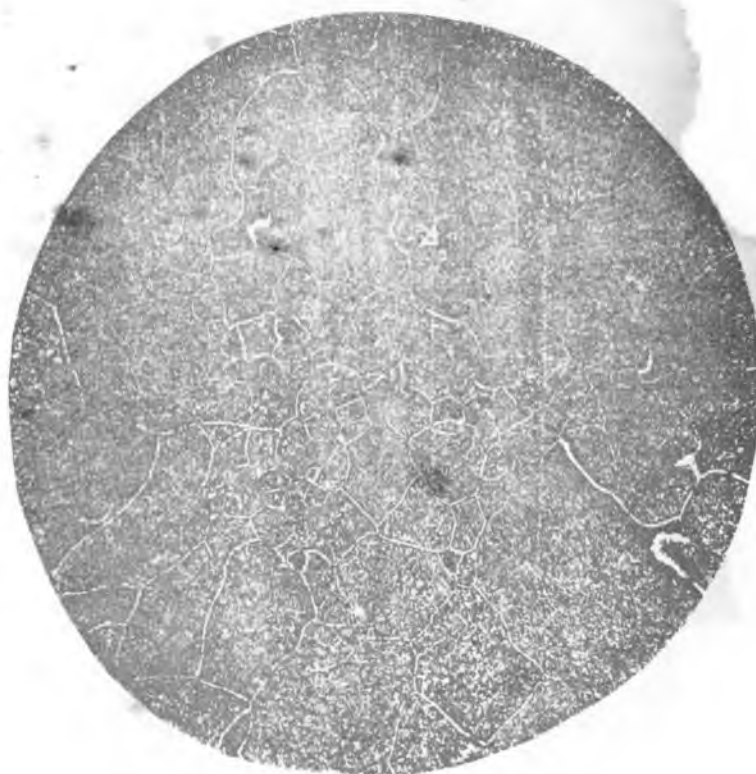


Fig. 11-b . Autoradiografía 9X. Penetración: 11µm
Isótopo : Ni^{63}

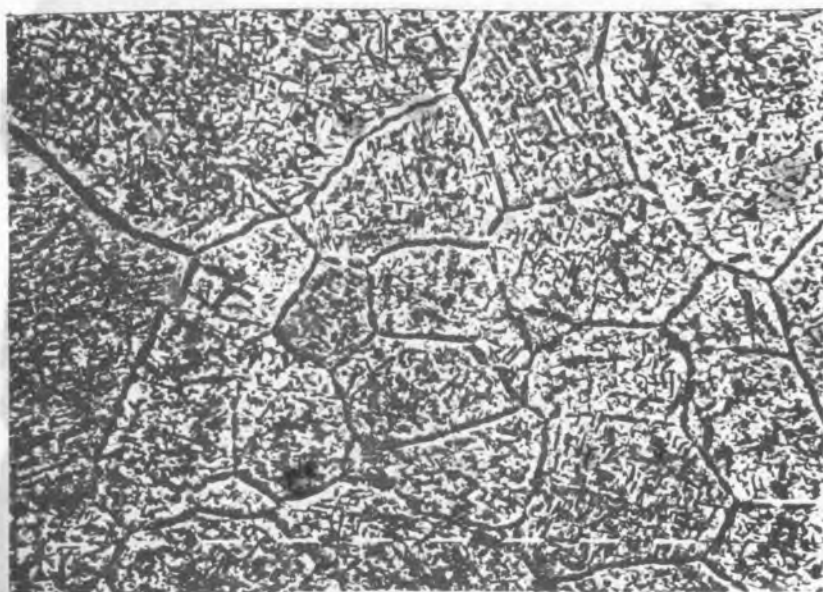


Fig. 12-a . Micrografía Scanning.
Penetración: 160 μ m



Fig. 12-b . Autoradiografía - 50X
Penetración 152 μ m . Isótopo: Ni⁶

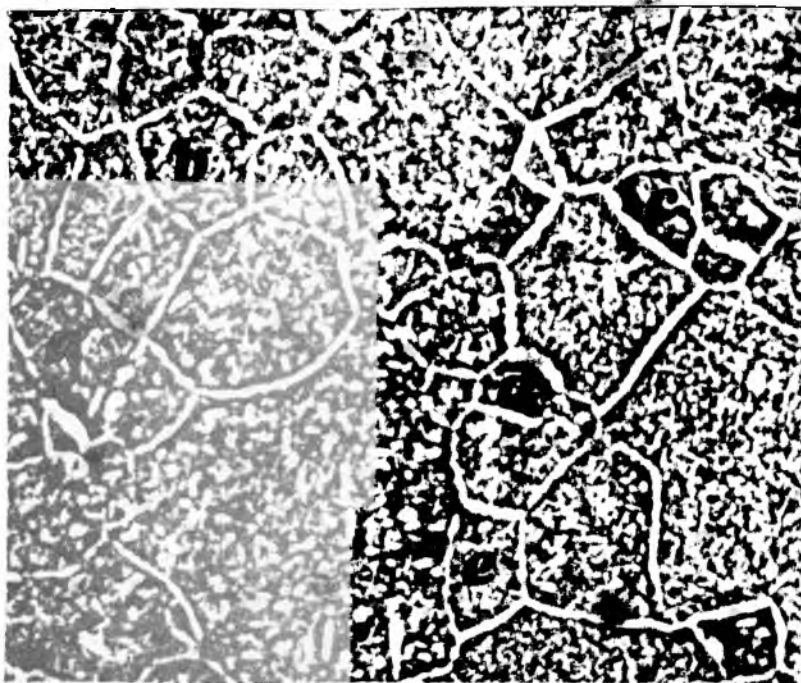


Fig. 13-a . Autoradiografía . 60X. Penetración: 43 μm . Ni^{63} .

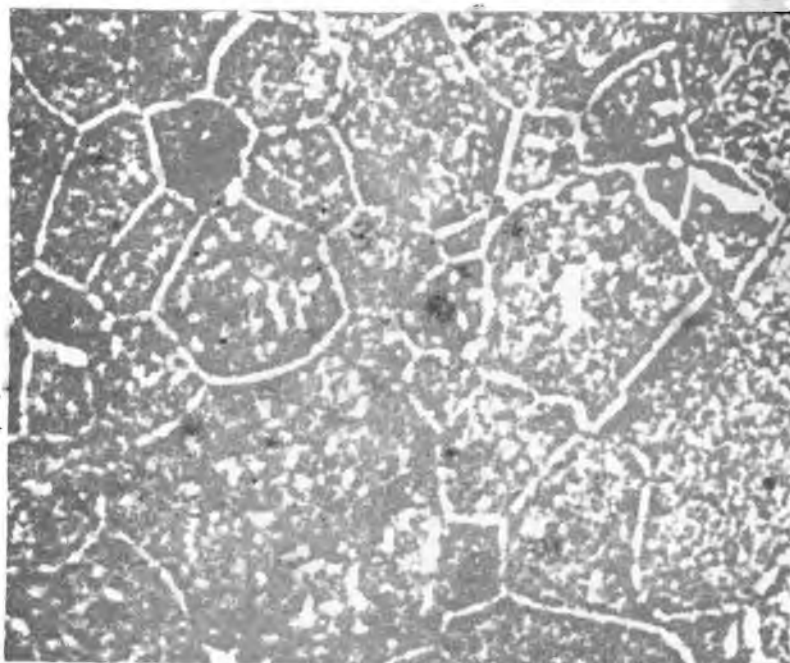


Fig. 13-b . Autoradiografía . 60X. Penetración: 108 μm . Ni^{63} .

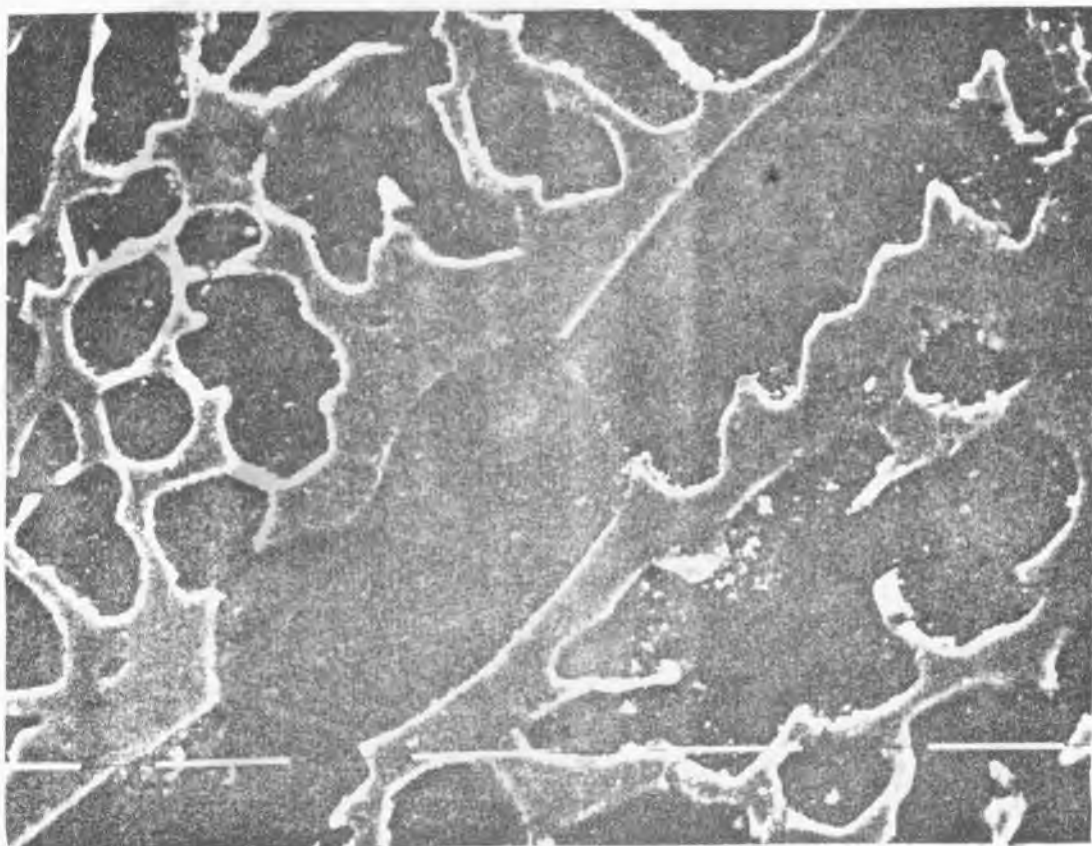


Fig. 14. Sistema Cu - Al (3,9,10)
Micrografía Scanning . 1800X