

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1981

04.81.20

CNEA-NT 6/81

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

DIFUSION DE Nb EN Fe Y ALGUNAS ALEACIONES DE BASE Fe

S. Kurokawa, J.E. Ruzzante

A.M. Hey y F. Dyment

Departamento de Materiales

Buenos Aires

ARGENTINA

DIFUSION DE Nb EN Fe Y ALGUNAS ALEACIONES DE BASE Fe.

Susana Kurokawa, José E. Ruzzante, Alfredo M. Hey y Fanny Dymont

RESUMEN

El análisis del comportamiento en recristalización y transformación de aceros microaleados con vistas a optimizar el refinamiento de grano y el endurecimiento por precipitación requiere datos de difusión de los microaleantes más comunes: Nb, V, Ti, en los rangos de composición y temperatura de uso práctico

La difusión de Nb en Fe puro, Fe 1.5 Mn, Fe 0.6 Si y Fe 1.5 Mn 0.6 Si ha sido medida entre 1080°C y 1200°C. Los resultados indican que el agregado de Mn disminuye la difusividad del Nb mientras el agregado de Si la aumenta. La presencia de ambos aleantes se compensa aproximadamente. La secuencia en los valores de los coeficientes de difusión de Nb es la siguiente:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Nb} & & \text{Nb} & & \text{Nb} & & \text{Nb} \\ D & & < D & & \ll D & & < D \\ \text{Fe 1.5 Mn} & & \text{Fe 1.5 Mn 0.6 Si} & & \text{Fe puro} & & \text{Fe 0.6 Si} \end{array}$$

En Fe puro, donde el rango de T estudiado es más amplio (948-1200°C), el gráfico de Arrhenius presenta el aspecto típico que corresponde a la influencia de difusión por borde de grano a bajas temperaturas.

1. INTRODUCCION

Pequeñas adiciones de elementos aleantes pueden decididamente cambiar la estructura y propiedades de un metal. Con una elección adecuada de tales aditivos y de sus cantidades se pueden obtener aleaciones con diversas características. Muchas propiedades de los metales y aleaciones son determinadas por fenómenos de difusión que ocurren en el estado sólido. Así por ejemplo, los procesos de refinamiento de grano y de endurecimiento por precipitación son determinantes en el mejoramiento de las propiedades mecánicas en aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA). Tales procesos se controlan a través de un manejo adecuado de los fenómenos de recristalización, transformación y precipitación durante el proceso productivo mediante el agregado de elementos precipitables como Nb, V, Ti. El análisis de estos fenómenos, desde un punto de vista básico, requiere el conocimiento de la difusividad de estos microaleantes en los rangos de composición y temperatura de uso práctico.

Una revisión bibliográfica (1) mostró que no se conocen datos de difusión de aquellos elementos en las aleaciones de interés. Sí existe un considerable número de elementos cuyos coeficientes de heterodifusión en Fe puro han sido estudiados fundamentalmente en las fases alfa y gamma. La información existente se ha resumido en el gráfico de la Fig.1 *.

De los 3 elementos que interesan: Nb, V, Ti, el primero ha sido estudiado en un rango muy pequeño de temperaturas en la fase gamma. Se discutirán esos resultados en el capítulo correspondiente.

* Es necesario aclarar el significado de las líneas que no son llenas: la -.-.-. correspondiente al Hf indica que es una extrapolación desde el rango de temperaturas estudiado efectivamente, el cual está señalado por línea cortada. Esto se ha usado para indicar que el estudio de heterodifusión se realizó en aleaciones de Fe 1.8%V en el caso de Hf y V y en Fe 1%Be en el caso del Be. Estas aleaciones retienen la fase alfa extendiendo de esta forma el rango de temperaturas que es posible estudiar.

El V ha sido estudiado en fase alfa y gamma, pero los resultados tan discordantes de la fase gamma hacen recomendable su repetición para conocer su verdadero valor. El Ti no ha sido estudiado, al menos con las técnicas que usan radiotrazadores. Existe en la literatura un trabajo muy viejo de solubilidad y difusión de Ti en Fe (2) del cual se obtienen coeficientes de interdifusión química. De ellos, aplicando la relación de Darken se pueden inferir coeficientes de difusión intrínsecos pero no fueron representados en la Fig.1 pues sólo se han indicado allí los valores de heterodifusión que se determinaron por técnicas de radiotrazadores. En aquellos elementos para los cuales se cuenta con información sobre coeficientes de interdifusión química y heterodifusión medidas con radiotrazadores, se halló una diferencia entre ambos de un factor 3 a 10.

Como parte de un programa extenso que contempla el estudio de la difusión de Nb, V y Ti en aleaciones cada vez más complejas que se aproximen a los aceros HSLA de interés, se ha comenzado con la difusión de Nb en Fe y aleaciones de Fe1.5Mn, Fe0.6Si y Fe1.5Mn0.6Si por ser Mn y Si los aleantes sustitucionales más comunes en los aceros de alta resistencia. En una etapa posterior se incluirán aleantes intersticiales (C, N).

2. METODO EXPERIMENTAL

Materiales empleados.

Se cuenta con Fe 99.99% y tres aleaciones: Fe 1.5% Mn, Fe 0.6% Si y Fe 1.5% Mn 0.6% Si preparadas por Leico Industries, Inc. a partir de materiales de 5N de pureza. Las aleaciones fueron provistas en forma de barras de sección muy irregular y con estructura de fundición. Se procedió entonces a laminarlas hasta un espesor de 4 a 5 mm y de las chapas así obtenidas se cortaron probetas cilíndricas de aproximadamente 10mm de diámetro. Esto se hizo con una máquina de electroerosión. Las probetas fueron pulidas con papel esmeril hasta el 4/0 y luego con un reactivo (90 ml butil cellosolve + 10 ml ácido perclórico) se eliminó la capa superficial deformada mediante un pulido electrolítico. A

continuación se las sometió a un recocido de estabilización para obtener una estructura estable y homogénea y un tamaño de grano que no variara posteriormente en el recocido de difusión.

Como trazadores radioactivos se usaron Nb⁹⁵ y Nb⁹⁴. En la Tabla I se dan las características de ambos isótopos.

Técnicas y equipos.

Para la obtención de los coeficientes de difusión se operó de la siguiente manera:

- a. Se efectuaron recocidos de estabilización de las probetas previamente pulidas y de caras paralelas.
- b. Se prepararon los pares de difusión.
- c. Se efectuaron los recocidos de difusión a distintas temperaturas.
- d. Se determinaron los perfiles de penetración y calcularon los coeficientes de difusión correspondientes.

a-c. Recocidos.

Los recocidos de estabilización y de difusión se efectuaron en hornos de hilo dilatante (Chevernard-Joumier) con una regulación de la temperatura dentro de los 2-3°C.

Las probetas fueron envueltas con Ta laminado y colocadas en tubos de cuarzo. Los tratamientos se hicieron en atmósfera de A (con una presión ligeramente superior a la atmosférica) siendo la pureza del mismo (99.998%) previamente mejorada utilizando como getter virutas de Zr.

Para los recocidos de difusión las probetas se envolvieron preferentemente con Fe puro laminado. Esto obedeció a que cuando se utilizó Ta, se produjo en algunos casos una reacción entre el Ta y el Nb que arruinó las probetas, las que fueron descartadas.

b. Preparación de los pares de difusión.

Sobre una cara bien pulida de las probetas se depositó electrólíticamente Nb^{95} o Nb^{94} . El Nb^{95} se obtuvo como cloruro de Nb en solución clorhídrica o como complejo oxalato en solución de ácido oxálico y el Nb^{94} , como cloruro de Nb en solución clorhídrica. En todos los casos se usó demetilsulfóxido, (DMSO), como medio para efectuar la electrólisis. Este método fue puesto a punto en el grupo de Difusión y utilizado con éxito en muchos casos para diferentes sustratos y radioisótopos (3). Sin embargo en el caso de Nb sobre Fe resultó de muy difícil aplicación y los depósitos obtenidos fueron poco eficientes en cuanto a la actividad extraída del baño electrolítico. Se intentaron otras técnicas para depositar Nb, entre ellas, la de dejar secar una gota de la solución conteniendo al radiotrazador directamente sobre la superficie pulida de la muestra. En estos casos no se pudo evitar la reacción y ataque químico de la superficie que unido a la reacción con el Ta del envoltorio significó la pérdida de las probetas así preparadas. Sólo se tuvo éxito cuando se envolvió a las mismas con Fe laminado y se neutralizó la solución. De todos modos, este método no fue satisfactorio en cuanto a la homogeneidad y adherencia de los depósitos.

Finalmente debió optarse por continuar usando el método del DMSO secando previamente la solución que contenía Nb para disminuir al máximo el contenido de agua. De esa manera mejoró la eficiencia de los depósitos. Cuando la comercialización del Nb^{95} , producido por Amershan, varió y sólo se lo pudo conseguir fresco en 2 meses del año: abril y octubre, se decidió cambiar por Nb^{94} , producido por New England. Como puede verse en la Tabla I, a medida que transcurre el tiempo hay más pérdida de Nb^{95} que de Zr^{95} (su madre radioactiva) lo que significa que el porcentaje presente de Zr^{95} se hace cada vez mayor. La radiación γ emitida por ambos isótopos no es resuelta por un detector de INa(Tl). Si se quiere evitar la contribución del Zr^{95} a los contajes de actividad del Nb^{95} , es necesario disponer de un detector de Ge-Li. A priori, es esperable una diferencia de difusividad del Zr^{95} y del Nb^{95} en la matriz de Fe aunque puede ser pequeña. En Zr se ha observado tal diferencia (4). En cuanto al Nb^{94} , su inconveniente reside en que

las actividades con que se trabaja son sensiblemente menores y, como ya se dijo que los depósitos electrolíticos son poco eficientes, las actividades resultantes en las probetas fueron muy bajas. Esto trae aparejado el problema de necesitar tiempos de contaje muy largos. En cuanto al efecto isotópico - diferencia de difusividad debido a la diferencia de masa - está totalmente contenido dentro del error experimental con que se trabajó.

La homogeneidad de los depósitos se controló con autoradiografías.

d. Perfiles de penetración.

Los espesores de los depósitos obtenidos satisfacen las condiciones de par semiinfinito, para el cual la solución correspondiente de la ecuación de Fick es:

$$c(x,t) = \frac{K}{\sqrt{\pi Dt}} \exp - \frac{x^2}{4Dt} \quad (1)$$

donde c es la concentración del trazador; x , la penetración del mismo; K , la masa total de soluto; D , el coeficiente de difusión en volumen y t , la duración del recocido.

Las curvas de penetración de los radiotrazadores se determinaron por el método de seccionamiento directo. Como la profundidad de penetración de los mismos fue del orden de los 200μ , para los seccionamientos se empleó una máquina de abrasión de precisión que permite extraer capas desde aproximadamente 1μ de espesor manteniendo el paralelismo entre las sucesivas capas dentro de $1/3^\circ$. Los espesores se determinaron por diferencia de pesada de las probetas, de las cuales se conocían el diámetro y la densidad. Se contó la actividad de las capas extraídas con un detector de INa(Tl) . Para prevenir errores debido a la difusión superficial, se torneó el borde de las probetas - previo al seccionamiento - hasta una profundidad superior a la penetración estimada del trazador.

Los coeficientes de difusión se calcularon a partir de la

expresión (1) representando en un gráfico semilogarítmico la actividad específica - proporcional a la concentración - en función del cuadrado de la penetración.

El método arriba descrito tiene las siguientes fuentes de error para el cálculo de los coeficientes de difusión:

1) en la determinación de los espesores, el error en las pesadas, en la medición del diámetro de las probetas para calcular la superficie y en la medición de la densidad. Se calculó que el error en la penetración es $\leq 2\%$.

2) en la determinación de las concentraciones, el error en las mediciones de actividad específica (del orden del 3%).

El error en el tiempo de los recocidos de difusión se puede considerar despreciable dado que éste fue siempre muy largo y, por lo tanto, no fue necesario tener en cuenta el tiempo de calentamiento de las muestras.

Los coeficientes de difusión se calcularon con una computadora utilizando un programa de cuadrados mínimos que tiene en cuenta el error en ambas variables. El error en D resultó $\leq 5\%$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

Se midieron los coeficientes de difusión de Nb en Fe puro y en las aleaciones de Fe 1.5 Mn; Fe 0.6 Si y Fe 1.5 Mn 0.6 Si en temperaturas de fase gamma que se indican en la Tabla II. En la Fig. 2 se muestran gráficos típicos correspondientes a perfiles de penetración ($\ln c$ vs. x^2).

TABLA II
Coeficientes de difusión medidos

T(°C)	t (seg)	D_i (cm ² /seg) x 10 ¹⁰			
		Fe1.5Mn	Fe1.5Mn0.6Si	Fe puro	Fe0.6Si
1201	102780	2.80	3.26	3.37	3.61
1185	604800			2.10	
1167	172440	1.76	1.93	1.85	1.96
1081	873960	0.427	0.457	0.476	0.487
1007	4019100			0.210	
948	4844400			0.110	

En la Tabla III se dan los valores de los factores de frecuencia, D_{oi} , y de las energías de activación, Q_i , calculadas para Fe puro y cada una de las aleaciones, tomando en el Fe solamente las temperaturas que corresponden a las de las aleaciones. Asimismo se indican los valores obtenidos por Sparke y colaboradores (5) en Fe puro y los que resultan si se toman en conjunto los datos de Sparke y todos los del presente trabajo para $T \gg 1080^\circ \text{C}$. En la Fig. 3 se muestran los respectivos gráficos de Arrhenius.

Es posible relacionar los parámetros de heterodifusión con los de autodifusión en una matriz dada. En efecto, se puede escribir para el coeficiente de heterodifusión, D_i , una expresión de Arrhenius en la cual los valores de D_{oi} , Q_i guardan una relación con aquellos de la autodifusión, D_o , Q . En general

$$0,1 < \frac{D_{oi}}{D_o} < 10 \quad \text{y} \quad 0,75 < \frac{Q_i}{Q} < 1,25$$

de modo que D_i no difiere del coeficiente de autodifusión en más que un orden de magnitud.

Los valores de Sparke no satisfacen enteramente dichas relaciones: Q_i/Q toma el valor del límite superior, pero D_{oi} tiene un valor desusadamente alto - en la mayoría de los casos D_{oi}

está comprendido entre $0,01$ y $10 \text{ cm}^2/\text{seg}$ - lo que compensa el alto valor de Q_i . En el intervalo de temperatura en que se superponen los coeficientes medidos por Sparke y los del presente trabajo, el acuerdo es bueno (Fig.3). Si se toman en conjunto los valores disponibles para $T \gg 1080^\circ\text{C}$, los parámetros resultantes responden, ambos, a las relaciones mencionadas (última columna de Tabla III). Con los parámetros publicados por Sparke, una extrapolación a bajas temperaturas de la fase gamma daría coeficientes de difusión menores en un orden de magnitud a los que se obtuvieron experimentalmente. Estos no se disponen sobre la recta de Arrhenius tendida a partir de los datos de alta temperatura. La misma cambia de pendiente en la forma típica que se tiene cuando la influencia de la difusión en borde de grano es importante. Gruzín y colaboradores (6) han observado similar comportamiento en la difusión de Fe en Fe gamma y aleaciones de Fe-Ni y Fe-Ni-C. Las rectas de Arrhenius se quiebran entre los 1000 y 1100°C y también la atribuyen a dicha influencia. Es muy difícil conocer el tamaño de grano que se tiene en la austenita durante el recocido de difusión pues dicha fase no retiene a temperatura ambiente. Por lo tanto, no se puede decir a priori cuan importante es la difusión en borde de grano.

Para evaluar esta influencia se están realizando experiencias a bajas temperaturas con distinto tratamiento térmico previo al de difusión.

La energía de activación determinada para las tres aleaciones y el Fe puro son iguales dentro del error experimental; en los D_{0i} hay un factor de diferencia que podría considerarse también dentro del error. Sin embargo el gráfico de Arrhenius revela una tendencia sistemática que le da a la variación de los coeficientes de difusión un significado real.

El agregado de Mn disminuye la difusividad del Nb mientras el agregado de Si lo aumenta; la presencia de los dos aleantes se compensa aproximadamente. Este resultado, muy importante, debe ser explicado aún. Se conoce el efecto que el agregado de Si tiene sobre el coeficiente de difusión del Fe y del Si en aleaciones de Fe-Si. Ambos coeficientes de difusión aumentan con el

contenido de Si sin cambiar la energía de activación; la variación de D_{0i} es lineal con la concentración de Si en la región de 0 a 6,3% (7).

La variación de los coeficientes de difusión de Mn y de Fe en aleaciones de Fe-Mn es más compleja, no muestra un comportamiento sistemáticamente creciente o decreciente con el contenido de Mn.

4. CONCLUSIONES

Se midió la difusión de Nb en Fe puro - del cual existían datos en la bibliografía en un rango muy pequeño de temperaturas - ampliando el mismo hacia las de interés práctico. Los valores obtenidos a temperaturas comunes coinciden dentro del 9%. A temperaturas más bajas los resultados del presente trabajo son un orden de magnitud más altos que los valores extrapolados a partir de los datos preexistentes (5). Son también más altos - en un factor 3 - que los que resultarían de extrapolar los valores obtenidos en el presente trabajo a temperaturas intermedias. Este incremento relativo a la difusividad es normalmente atribuible a difusión en borde de grano a bajas temperaturas.

El agregado de aleantes sustitucionales en contenido de uso habitual en aceros estructurales tiene los siguientes efectos:

- El Mn disminuye la difusividad del Nb (hasta un 20%).
- El Si aumenta la difusividad del Nb (hasta un 7%).
- La difusividad de Nb en Fe con agregado de Mn y Si es aproximadamente similar a la medida en Fe puro.

En relación a otros elementos, el Nb es uno de los solutos sustitucionales de más alta difusividad en Fe y aleaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Sr. Gustavo Galambos y a la Srta. Norma Guinudínik por la colaboración prestada en el de-

sarrollo experimental del trabajo y a los Drs. M. Grey y A. Le Claire por las interesantes discusiones mantenidas. Este trabajo se ha realizado con el apoyo parcial de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires y del Proyecto Multinacional de Metalurgia OEA-CNEA. El material fue provisto por CBMM.

REFERENCIAS.

1. J.E. Ruzzante y F. Dymont. A publicarse.
2. S.H. Moll and R.E. Olgivie. Trans. AIME 215, 613, 1959.
3. E. Santos and F. Dymont. Plating 60, 821, 1973.
4. F. Dymont and C.M. Libanati. J. of Mat. Science 3, 349, 1968.
5. B. Sparke, D.W. James and G.M. Leak. J. of The Iron and Steel Inst., 152, 1965.
6. P.L.Gruzin. Proc. Acad. Sci. URSS 93, 1021, 1953.
7. R.J. Borg and D.Y.F. Lai. Acta Met. 11, 861, 1963.

TABLA I

Características de los radioisótopos

radioisótopo	Nb^{95}	Nb^{94}	
vida media	35 días	2×10^4 años	
reacción de formación	$Zr^{94}(n, \gamma)Zr^{95}$	$Nb^{93}(n, \gamma)Nb^{94}$	
reacción de desintegración	$Zr^{95} \xrightarrow{65d} Nb^{95} \xrightarrow{35d} Mo^{95}$	$Nb^{94} \xrightarrow{2.10^4 a} Mo^{94}$	
radiación emitida	β^- γ	β^- γ	
energía (en MeV)	0.36 0.726	0.16 0.765	0.50 0.70
	0.40 0.760		0.87
	0.89		

TABLA III

Parámetros que rigen la difusión: D_{oi} , factor de frecuencia
 Q , energía de activación

	Fe1.5Mn	Fe1.5Mn0.6Si	Fe puro*	Fe0.6Si	Fe puro (6)	Fe puro (conjunto**)
Q (cal/mol)	63100	64900	63200	64600	82300	70400
D_{oi} (cm^2/seg)	0.66	1.40	0.75	1.29	530	10

* Valores obtenidos tomando solamente los coeficientes de difusión medidos a las mismas temperaturas que en las aleaciones.

** Valores obtenidos tomando todos los valores de Sparke y los del presente trabajo para $T \geq 1080^\circ C$.

LEYENDA DE LAS FIGURAS

- Fig.1. Heterodifusión en Fe puro en sus tres fases: α , γ y δ .
- Fig.2. Perfiles de penetración típicos de un proceso de difusión en volumen.
- Fig.3. Gráfico de Arrhenius en el que se ha indicado la región correspondiente a la autodifusión en Fe puro, en la fase γ , y la heterodifusión de Nb en Fe puro y en las aleaciones estudiadas en el presente trabajo.

Fig. 1

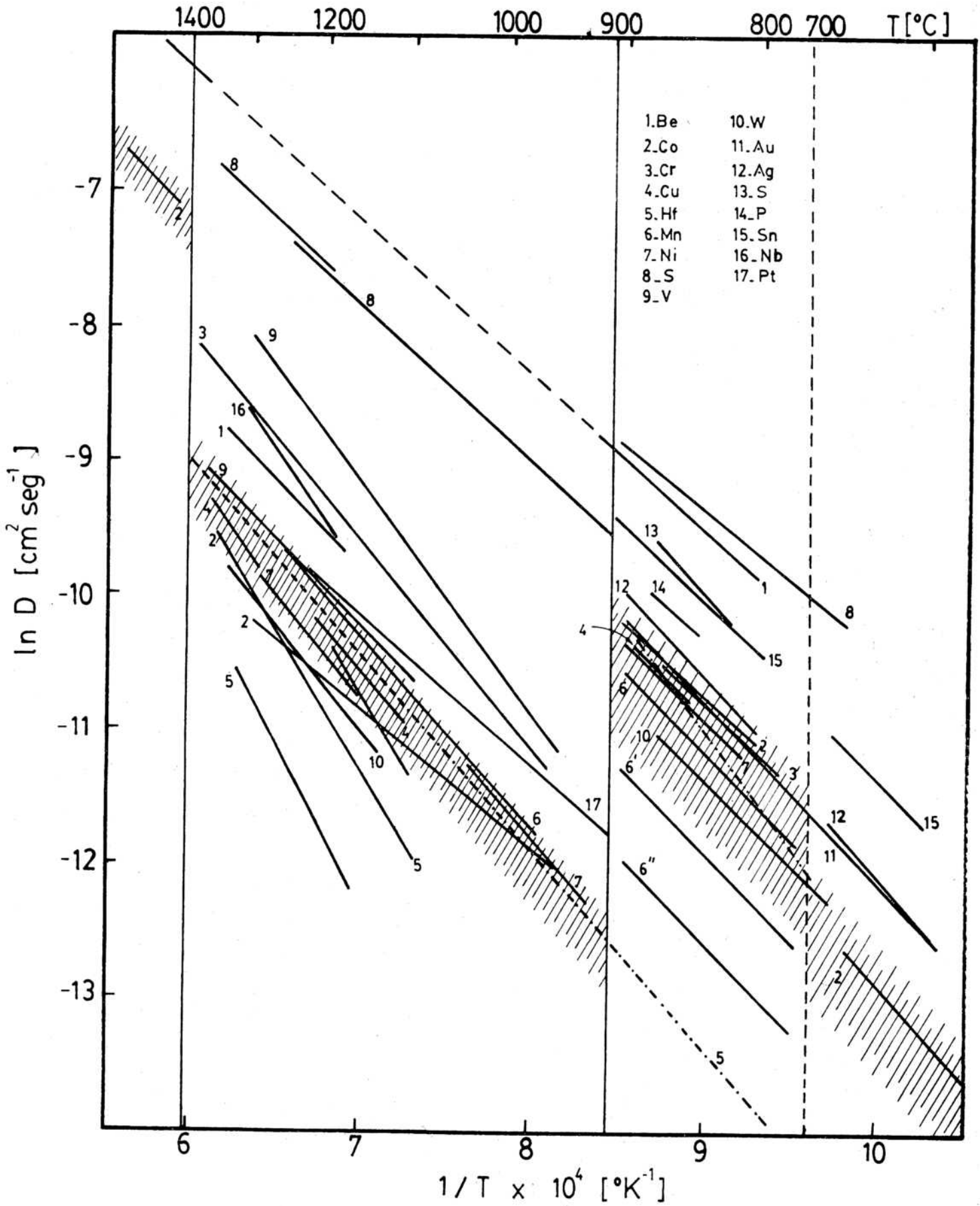


Fig. 2

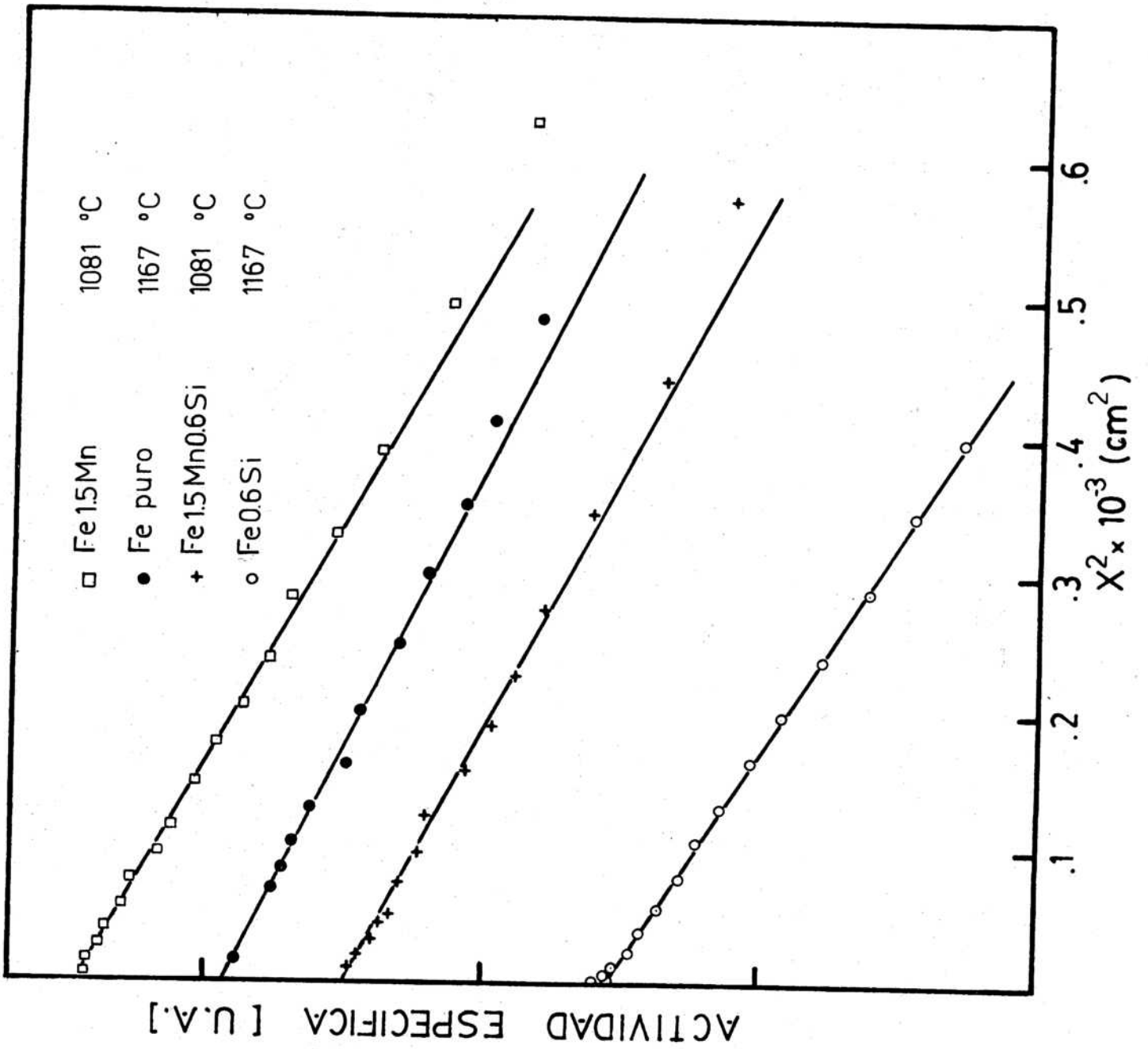


Fig. 3

