

METALOGRAFIA DE ZIRCALOY-4

SU APLICACION A SOLDADURA POR RESISTENCIA

J.A. Valesi

D.E. Balzaretto

Proyecto TECCA

Departamento de Materiales

Gerencia de Desarrollo- Comisión Nacional de Energía Atómica

A. INTRODUCCION

En el presente trabajo se realiza una breve descripción de los métodos empleados en el análisis metalográfico del Zircaloy-2, Zircaloy-4 y de la técnica empleada para el estudio metalográfico de soldadura por resistencia.

Se realiza el desarrollo y puesta a punto de la técnica denominada capa epitáxica que consiste en oxidación controlada de superficies pulidas químicamente.

B. PROCEDIMIENTOS DE PULIDO Y REACTIVOS

Para Zircaloy-2Método N°1

- Pulir hasta papel de lija 3/0 usando parafina como lubricante.
- Pulir con papel abrasivo "microcut" usando presión ligera.
- Pulir en un paño de nylon impregnado en alúmina y con / algunas gotas del siguiente reactivo:

45 ml. de H_2O_2 (100 vol.)4,5 ml. de HNO_3 (concentrado)

1 ml. de HF (48%)

Velocidad de rotación del paño 200 rpm. Variando el tiempo / de pulido y la cantidad de ataque químico empleado en las superficies atacadas se tiene buena respuesta a luz polarizada (1).

Método N°2

- Pulir en papel de carburo de silicio usando la siguiente serie: 360-400-500-600.

Emplear una velocidad moderada de rotación y tiempos de 5 a 10 segundos por papel.

- Frotar durante pocos segundos con un paño embebido en HF(1%)
- Pulir con un papel empapado en "blue alumina" por no mas de 5 minutos.
- Atacar químicamente con la siguiente solución:

5,5 cc. de agua destilada

3,5 cc. del siguiente compuesto: 5 gr. de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 cc. de HCl de 1,19 de densidad a 15°C.

1 gota de HF.

El ataque se realiza frotando la probeta con un paño durante / 2 a 3 minutos (2).-

Método N°3

Es una variación del método anterior. Luego del pulido con papel de carburo de silicio se pule a diamante con / la siguiente serie: 6μ , 1μ , y $1/4\mu$.

Como el ataque citado en el método N°2 es muy fuerte, Bassi y Corsetti (3), que desarrollaron este método sugieren los siguientes ataques:

E-1 5 cm³ de ácido acético

4 cm³ de HNO_3

5 gotas de HF

5 cm³ de agua

Frotar con un paño empapado con esta solución durante 1 minuto y medio a 4 minutos.

El otro posible ataque de emplear es:

- E-2 5 cm³ de HNO₃
 0,5 cm³ de HF
 1 cm³ de ácido crómico
 5 cm³ de agua

Frotar con un paño empapado en esta solución durante 1 minuto y medio a 2 minutos y medio.

También se sugiere anodizar con la solución que se indica a continuación para mejorar el contraste de grano:

- 120 cm³ de agua
 200 cm³ de ácido acético
 100 cm³ de ácido sulfúrico
 20 cm³ de glicerina
 10 gr de anhídrido crómico

Tensión a aplicar 20 V ~ 60 V. Tiempo sugerido: 2 a 4 segundos.

Para Zircaloy-4

Método N°4

Los autores de este método, (4), lo sugieren tanto / para el zirconio como para sus aleaciones.

- Pulir a papel según series: 240-320-400-600.

Si el contenido de aleantes o impurezas no es elevado se puede pulir electrolíticamente con:

- Pulido electrolítico 390 ml. de metanol
 350 ml. de glicol etilen
 36 ml. de ácido perclórico (70%)
 24 ml. de agua destilada

Corriente de pulido: 1 ~ 2 A. Tiempo de pulido: 10 a 20 seg.

- Ataque químico: 50 ml. de agua oxigenada (30%)

25 ml. de etanol

25 ml. de HNO_3

2 gotas de HF

Tiempo sugerido: pocos segundos.

- Anodizado: 120 ml. de etanol
- 70 ml. de agua destilada
- 40 ml. de ácido láctico al 85%
- 20 ml. de glicerina
- 10 ml. de ácido fosfórico al 85%
- 4 gr. de ácido cítrico

Tensión sugerida: 30 V.

Método N°5

- Pulido mecánico con papel de carburo de silicio hasta la / serie 600.(5)
- Ataque con el siguiente reactivo: 60 ml. de glicerina
- 20 ml. de HF
- 10 ml. de HNO_3

Otro ataque posible es: 8 ml. de agua

- 56 ml. de glicerina
- 3 ml. de ácido hidroclicórico
- 8 ml. de HNO_3
- 5 ml. de HF

Método N°6

- Pulido mecánico con papel de carburo de silicio hasta la / serie 600.(6)
- Pulido mecánico con alúmina de 0,5 μ y a continuación con alúmina de 0,05 μ .
- Pulido y ataque con Butilcellosolve 90%

ácido perclórico 10%. Tensión sugerida: 50 V.

Método N°7

Este método es el que actualmente usamos para realizar las metalografías de las soldaduras tubo-tapón.

- Pulido en papel de carburo de silicio según las series / 220-320-400-600. Tiempo de pulido: 3 minutos por papel.
- Pulido en un papel 600 gastado.
- Lavado de la probeta con detergente; lavado con acetona durante 5 minutos en ultrasonido en recipiente cerrado.
- Ataque con el siguiente reactivo:

50 ml. de agua destilada

4 ml. de HF

46 ml. de HNO_3 (pro-análisis)

Se frota la probeta con un algodón mojado en este reactivo hasta que las probetas adquieren una superficie brillante y texturada al mirarlas al reflejo de la luz. El lapso de tiempo que involucra este fenómeno es de 2 a 3 minutos. A continuación se lava la probeta en ácido bórico saturado disuelto en agua destilada. Se lleva la probeta a ultrasonido por 5 minutos en un recipiente cerrado con acetona. Se cambia la acetona y se repite el proceso.

Se retira la probeta del ultrasonido y se la seca en una corriente de aire caliente.

- Oxidación superficial controlada: Se ubica la probeta en un horno a $(500 \pm 5)^\circ\text{C}$. Se deja la probeta en el mismo hasta que adquiere un color que va pasando del dorado al azul. El tiempo empleado para realizar este proceso no superó nunca los 7 minutos. La etapa siguiente al color azul es una capa

de óxido marrón oscura que no permite visualizar nada al / mirar con microscopio. Se puede afirmar que el tiempo de / oxidación para lograr el color deseado, varía con la partida de probetas obtenidas. En nuestro caso se obtuvieron buenos resultados con tiempos que variaban entre 1 minuto y // medio hasta 7 minutos, según la probeta.

C. DISCUSION

Se probaron total y parcialmente algunos de los métodos ~~enunciados~~ en el punto anterior aplicables a Zry-4.

El pulido mecánico se efectuó hasta papel 600 // como se especifica en el método N°7. Se efectuaron pruebas de pulido a diamante (1 μ), pero este método se descartó / debido a que el tiempo invertido ($\frac{1}{2}$ hora) no era justifi- cable en función de los resultados obtenidos.

La probeta es perfectamente lavada con detergente y desengrasada por inmersión en solvente (acetona en reci- piente cerrado) con ultrasonido.

Los ataques del método N°5 son eficaces y contro- lables, si bien son muy lentos. Se reemplazó la glicerina por agua pero el ataque se vuelve incontrolable pues actúa excesivamente rápido. Al duplicar la cantidad de ácido /// fluorídrico a expensas del ácido nítrico, en el ataque N°7, nuevamente el ataque resultó muy rápido.

Hay que tener en cuenta que la velocidad del ataque químico depende de como se frote la probeta.

Los mejores resultados se obtuvieron empleando / el método N°7. En el mismo, se empapaba el algodón cada // tres o cuatro pasadas por la probeta y la frotación se reag

lizaba a velocidad constante. Cuando la superficie ha sido su ficientemente atacada, adquiere brillo y texturado. Si se pro duce sobreataque, solo se nota en las zonas que han sufrido / previamente deformación. el mismo se ve pues estas áreas pre sentan pérdida notable de material.

En lo que respecta al reactivo, es imprescindible / que el ácido nítrico sea pro-análisis. De no serlo, aparecen manchas en las probetas que se confunden con las manchas de bidás a la falta de limpieza de las mismas. Al emplear agua corriente en el reactivo y el lavado con detergente, se no- / tó la presencia de precipitados cristalinos de origen desco- nocido sobre la superficie atacada de la probeta. Gran parte de los mismos desaparecieron al emplear agua destilada en / el reactivo.

Se probaron los anodizados enunciados en los méto- dos N°3 y N°4. El anodizado del método N°3 fue desarrollado para Zry-2, pero es aplicable a Zry-4 con la tensión indica- da en el citado método. El anodizado indicado en el método N°4 no dió buen resultado con la tensión sugerida. Se probaron / distintas tensiones y finalmente se optó por trabajar con // 60 ~ 64V. durante lapsos de 15 segundos a 1 minuto, según la probeta. Lo que se obtuvo fue una superficie violacea que se podía mirar al microscopio sin polarizador. En lo relacionado al crecimiento de capa epitáxica, este método permitió obtener buen resultado para visualizar microestructura por encima de / 200X. Cuando la probeta esta lista ~~la superficie atacada~~ ad- quiere un color que puede variar del amarillo al azul. Este / método tiene algunos inconvenientes tales como que el tiempo

de oxidación es difícil de regular pues varía de probeta a probeta. Los mejores resultados se lograron dejando las probetas en el horno por lapsos de minuto y medio a 7 minutos.

Cuando se trabaja por debajo de 200X se visualiza mejor la probeta sin capa epitáxica. Este tipo de oxidación tiene el inconveniente que el tiempo de la probeta en horno es engorroso de controlar. Otro detalle a tener en cuenta es la limpieza de la muestra, pues cualquier suciedad que tenga la misma puede llegar a vaporizar durante la oxidación y depositarse sobre la superficie que interesa observar.

D. CONCLUSION

Se compararon los sistemas de anodizado de los métodos N°3 y N°4 con el de capa epitáxica. El que dió mejores resultados a mayores aumentos fue este último, pero a la temperatura empleada es difícil de controlarlo.

E. BIBLIOGRAFIA

(1) Purchas W.; Harris D.; Cobb H.

"The welding of Zry-2". British Welding Journal; Sep, 1957

(2) Bassi A.; Corsetti C.

"A new technique for the preparation of metallographic specimen of Zry-2". Energia Nucleare, Vol.6, N°2

(3) Bassi A.; Corsetti C.

"Further development of a technique for the preparation of metallographic specimens of Zry-2" Energia Nucleare, Vol.8, N°2

(4) Bölsing R.; Dressler G.

"The metallography of Zr and Zr alloys" Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG; Frankfurt (Main)

(5) Ökvist G.; Kallström K.

"The effect of Zr carbide on the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation structure in Zry". J. Nuc. Mat. 35(1970)

(6) Conocimientos existentes en la Div . de Metalografia. Dep. de Materiales, CNEA

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al personal de la División Metalografía, Departamento de Materiales, CNEA la colaboración prestada para la confección del presente trabajo.-