

Caracterización de aleaciones Cu-Zn-Al: Estabilidad térmica de las fases y decincación

G. De Micco^{ad}, A. E. Bohe^{bc}, D. M. Pasquevich^{ab}

^a Comisión Nacional de Energía Atómica (C.N.E.A.), (8400) S. C. De Bariloche, Río Negro, Argentina.
e-mail: demiccog@cab.cnea.gov.ar

^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.
e-mail: pasquev@cab.cnea.gov.ar

^c Centro Regional Universitario Bariloche, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.
e-mail: bohe@cab.cnea.gov.ar

^d Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina.

RESUMÉN

El estudio de la cloración de aleaciones de Cu-Zn-Al, comprende en primera instancia, la caracterización de las aleaciones de partida desde el punto de vista termodinámico, y el efecto de los distintos tratamientos térmicos previos a la cloración. La aleación inicial se encuentra en fase beta, obtenida por templado desde 900°C; como resultado de distintos tratamientos no isotérmicos se observa una pérdida de masa de la muestra debida al proceso de decincación a temperaturas por encima de los 700°C. La velocidad con la que se lleva a cabo el calentamiento afecta la temperatura de inicio de pérdida de Zn. A temperaturas menores, los tratamientos muestran la aparición de las fases de baja temperatura. Los picos que se ven en los difractogramas de las muestras tratadas permiten identificar la presencia de alfa y gama para temperaturas inferiores a 525°C mientras que por encima de dicha temperatura la aleación se encuentra en fase beta. Para 240°C la fase beta desaparece recién después de alrededor de 9 horas de tratamiento mientras que a 315°C luego de 2 horas ya no se aprecia el pico correspondiente a la fase beta. Los resultados de las mediciones no isotérmicas así como de los tratamientos térmicos se analizaron con las técnicas de DRX y MEB.

Palabras claves: Acondicionamiento, cloración, aleaciones, tratamientos térmicos, decincación.

Cu-Zn-Al alloys characterization: Phases thermal stability and dezincation

ABSTRACT

As a first stage in the study of chlorination of ternary alloys, characterization studies involving thermodynamics and temperature effects are necessary to know the changes in the structure, which might arise from the heating that precedes the chlorination reactions. The initial beta-alloy was quenched from 900°C. After different non-isothermal treatments mass loss was observed due to a dezincation process at temperatures above 700°C. It was found that the heating rate affects the Zn loss starting temperature. Occurrence of low temperature phases due to thermal treatments was observed. The peaks observed in the sample XRD profiles allow to identify the presence of alpha and gamma phases for temperatures below 525°C, and the beta phase for higher temperatures. At 240°C the beta phase disappears after 9 hours, while at 315°C the beta peak was absent after 2 hours. XRD and SEM techniques were used to analyse non-isothermal measurements and thermal treatments.

Keywords: Preparation, chlorination, alloys, heat treatments, dezincation.

1 INTRODUCCIÓN

En los elementos Combustibles de los Reactores de Investigación se utilizan distintas aleaciones metálicas. Las mismas pueden agruparse en dos tipos: las primeras están constituidas mayormente por Al6061 y forman lo que se denomina “cladding” o vaina y las segundas, que pueden ser por ejemplo Al_xU_y o U_xSi_y , conforman el “meat” o núcleo combustible.

Al finalizar su vida útil en el reactor, el elemento combustible esta formado por material de alta actividad, mayoritariamente en el núcleo combustible, y por el “cladding” que contiene principalmente elementos de media y baja actividad.

La metodología, actualmente en desarrollo, aceptada para el tratamiento de materiales de alta actividad es almacenarlos en un repositorio.

El proyecto HALOX consiste en el desarrollo de un proceso para el acondicionamiento de combustibles nucleares de bajo enriquecimiento utilizados en reactores de investigación. El producto final que se pretende obtener de dicho proceso es un residuo vitrificado altamente estable apto para ser almacenado en un repositorio.

En el proceso de acondicionamiento es necesario separar el aluminio que conforma el “cladding” por dos razones: por un lado el aluminio es incompatible con la matriz vítrea y además, por no tratarse de un elemento de alta actividad una vez separado del núcleo, el aluminio sería susceptible de otro tipo de tratamiento lo que constituiría un beneficio desde el punto de vista económico por verse reducida la cantidad de material que es necesario almacenar en el repositorio.

En el marco del proyecto HALOX se está estudiando el desarrollo de un proceso fisicoquímico para separar las aleaciones de la vaina de aquellas que constituyen el núcleo combustible quemado.

El proceso se basa en la halogenación y oxidación selectiva de las distintas aleaciones. El tema de la tesis en el cual se enmarca el presente trabajo es la investigación de la cinética química de la cloración de metales y aleaciones. Se sabe que las aleaciones y metales puros reaccionan con cloro para formar los respectivos cloruros; sin embargo no se dispone de valores de parámetros cinéticos intrínsecos y, naturalmente, no existe una propuesta de las etapas elementales que permitan comprender o proponer un apropiado mecanismo de reacción.

Con el fin de analizar las interacciones entre los distintos cloruros metálicos, se eligió una aleación de Cu-Zn-Al donde están presentes, en proporciones considerables, tres de los metales que se encuentran en las vainas de los elementos de combustible gastados.

Para conocer el estado inicial en el que se encuentra la aleación en cuanto a su estructura a las distintas temperaturas a las que se plantea llevar a cabo la reacción con cloro, se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas entre 240°C y 950°C.

2 EXPERIMENTAL

Los tratamientos se hicieron en una balanza termogravimétrica con una resolución del orden de los microgramos y en flujo de Argón de 1.2lt/h. Se realizaron mediciones isotérmicas y no isotérmicas. La metodología utilizada en las mediciones isotérmicas consistió de tres etapas: 1) una rampa de calentamiento hasta la temperatura de tratamiento 2) estabilización y permanencia a dicha temperatura y 3) enfriamiento por convección forzada con aire a presión hasta temperatura ambiente en aproximadamente 10 a 15 minutos.

Para las mediciones no-isotérmicas se realizaron calentamientos a distintas velocidades.

Las aleaciones y monocristales de Cu-Zn-Al para la obtención de las muestras fueron fabricados en la División Metales del Centro Atómico Bariloche (CNEA). Se crecieron monocristales cilíndricos de aproximadamente 6mm de diámetro por el método de Bridgman que luego fueron cortados en laminas paralelas de aproximadamente 0.25mm de espesor.

En el presente estudio se utilizaron monocristales debido a que las aleaciones base cobre poseen tamaños de grano del orden del milímetro [1] con lo cual la obtención de muestras suficientemente policristalinas de pequeñas dimensiones resulta dificultoso. Sin embargo, nos encontramos trabajando en la obtención de polvo de dicha aleación para evitar o disminuir la presencia de orientación preferencial. La orientación de la superficie de las laminas corresponde al plano (3 9 16), si bien para los tratamientos a temperaturas inferiores a 700°C no se esperarían variaciones para distintas orientaciones; para el caso de los tratamientos a altas temperaturas donde tiene lugar el proceso de decincación, otros autores [2] encontraron que la temperatura de inicio de la decincación varía con la orientación de la superficie expuesta.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran dos de las curvas no isotérmicas obtenidas:

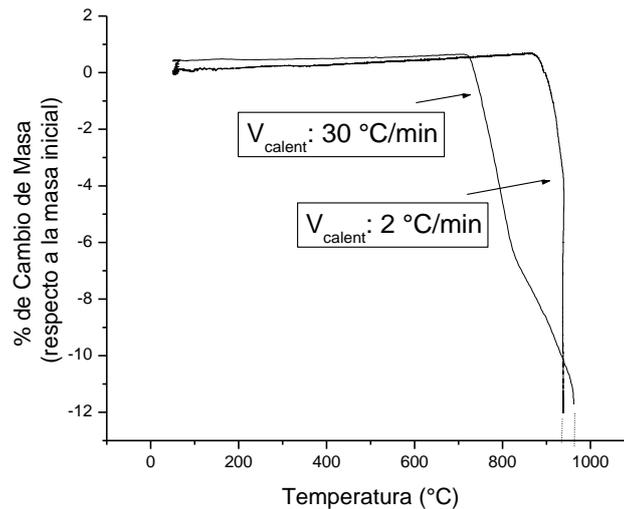


Figura 1: Curvas no-isotérmicas

Como puede verse, la muestra sometida a un programa de calentamiento de 7 horas ($v_{\text{calent}}=2^\circ\text{C/min}$) comienza a perder masa al alcanzar una temperatura de 870°C aproximadamente, mientras que la muestra calentada en 30 minutos ($v_{\text{calent}}=30^\circ\text{C/min}$) pierde ya a los 720°C. Es decir, la temperatura a la cual comienza la pérdida de masa depende de la velocidad de calentamiento.

Esta diferencia en la temperatura de inicio de la decincación podría deberse a que durante el proceso de corte y pulido mecánico se produce una deformación plástica en la superficie del sólido con la consecuente aparición de defectos, en particular las vacancias favorecen la migración del cinc. En el caso del calentamiento lento, el mayor tiempo a temperaturas intermedias, en las cuales la difusión es importante ($> 0.5T_{\text{fusión}}$) posibilita la disminución de la cantidad de dichos defectos, obteniéndose una configuración de la superficie que no permite la salida del cinc hasta alrededor de los 870°C. En contrapartida, el calentamiento muy rápido dificulta la estabilización de los defectos superficiales, produciéndose la decincación a temperaturas sensiblemente menores.

Los cambios de masa registrados, en las mediciones no isotérmicas desde temperatura ambiente hasta temperaturas entre 700 y 950°C, muestran que los porcentajes de pérdida van desde un 1% a un 17% de la masa inicial pudiendo observarse que estos porcentajes varían con la temperatura final alcanzada. El porcentaje máximo de pérdida de masa concuerda con el porcentaje de cinc contenido en la aleación, la observación de éstas muestras en el Microscopio de Barrido Electrónico confirma que el cinc abandona la aleación a altas temperaturas.

Por otra parte, si el calentamiento se realiza hasta una temperatura final menor (de aproximadamente 720°C), manteniéndose luego esa temperatura, se obtiene que la aleación sufre una pérdida de masa de sólo el 4% de la masa inicial. La observación en el MEB muestra algunas diferencias entre las muestras tratadas a distintas temperaturas:

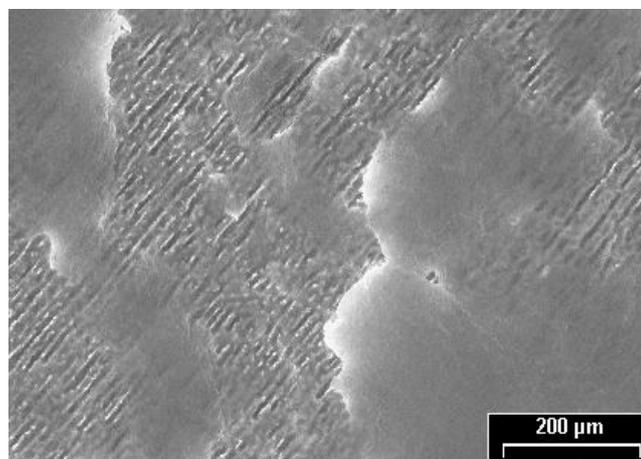


Figura 2: Superficie de una muestra tratada a 950°C

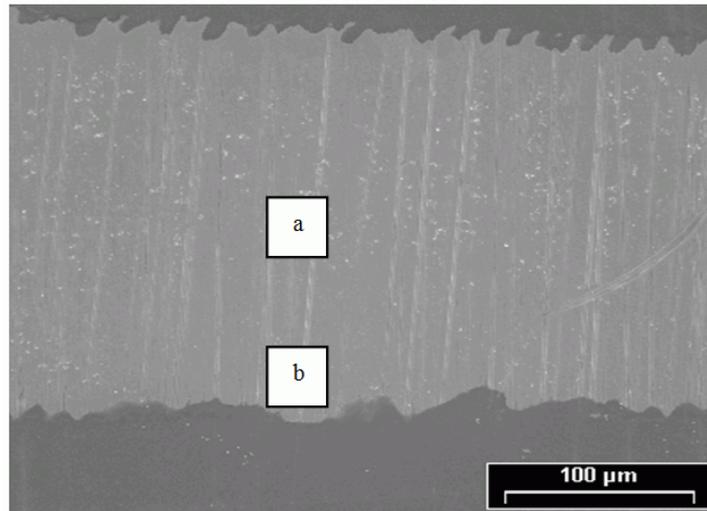


Figura 3: La misma muestra incluida en resina y pulida en forma transversal. a) y b) muestran los puntos donde se midió la composición por EDX.

En la Figura 2 puede verse una porción de la superficie de la muestra tratada a 950°C. Luego se le realizó un corte perpendicular a la superficie y en la Figura 3 se observa que la laminita se presenta homogénea en todo su espesor. La composición fue medida por EDX en la superficie (Figura 2) y a distintas profundidades en la muestra incluida señaladas como a) y b) en la Figura 3. En la Tabla 1 se muestran las distintas composiciones observadas junto con la composición en la superficie de una muestra sin tratamiento.

Tabla 1: Composición de las muestras tratadas a 950°C medidas por EDX.

Elem.	% atómico			
	Muestra Inicial	Muestra Tratada		
		Fig.2	Fig. 3 a)	Fig. 3 b)
Al	23	70	20	20
Cu	63	30	80	80
Zn	14	0	0	<1

Como puede verse en la Tabla 1 la muestra no posee cinc, y las composiciones son prácticamente inversas en la superficie y en el interior de la laminita.

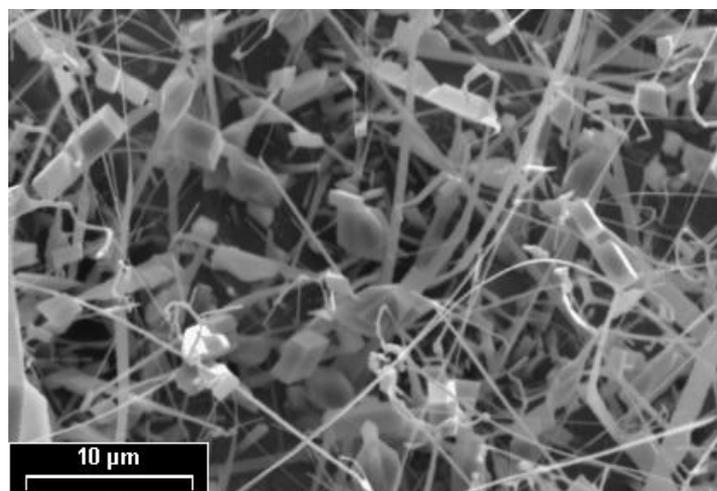


Figura 4: Superficie de una muestra tratada a 720°C

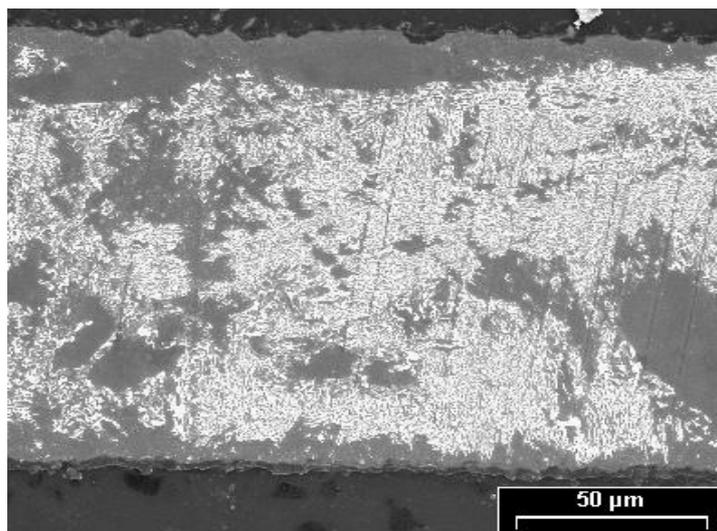


Figura 5: La misma muestra tratada a 720°C, incluida en resina y pulida en forma transversal.

En la Figura 4 correspondiente al tratamiento a 720°C se ve que hay un depósito sobre la superficie de la lamina que presenta pequeños cristales; por otra parte, en la misma muestra incluida (Figura 5) se obtuvieron las composiciones por EDX en tres zonas: en el borde superior (dónde se encuentra el depósito de cinc) en la zona clara central y en el borde inferior. Dichas composiciones se detallan en la Tabla 2

Tabla 2: Composición de la muestra tratada a 720°C medida por EDX.

Elem.	% atómico		
	Fig.4 Depósito Superficie	Corte Transversal (Fig.5)	
		Borde	Zona clara y Borde inferior
Al	2	33	31
Cu	6	15	60
Zn	92	52	9

Según se observa en la Tabla 2 existen diferencias en las concentraciones de cinc observadas. En la superficie el cinc es el elemento mayoritario del depósito formado; en la Figura 4 puede observarse que se produce una recristalización del cinc sobre la superficie. En la parte interna de la lámina así como en el borde inferior la concentración de cinc es prácticamente constante alrededor de un 9%, mientras que en el borde superior la concentración más alta se debe al cinc depositado en la superficie. En estas condiciones de temperatura se observa que la aleación pierde una cantidad de cinc, parte del cual recristaliza sobre la superficie, y es al parecer éste depósito el que detiene la subsiguiente pérdida de cinc al producir un gradiente de difusión inverso, estableciéndose así un equilibrio metaestable a esa temperatura. Al aumentar la temperatura sin embargo, se reinicia la pérdida de masa.

Las concentraciones de cobre y aluminio, por otra parte, son muy bajas en la superficie y aumentan en el interior de la muestra.

Comparando estos resultados se ven diferencias notables tanto en la superficie como en el interior de ambas muestras; es posible que la segunda muestra se encuentre entonces en un estadio intermedio del proceso de decincación completa que tiene lugar al alcanzar temperaturas mayores.

Para comparar con el comportamiento del cinc metálico se realizaron mediciones no isotérmicas con muestras de dicho metal. Se obtuvo que la temperatura de inicio del proceso de volatilización es de aproximadamente 450°C, esto concuerda con lo esperado teniendo en cuenta los datos de presión de vapor de cinc existentes en la literatura que indican una presión de 0.57kPa para una temperatura de 450°C [3].

A temperaturas por debajo de los 700°C aproximadamente, no se registraron pérdidas de masa en las muestras tratadas. En dicho rango de temperatura (por debajo de los 700°C) se realizaron tratamientos

isotérmicos de las muestras para luego analizar la aparición de las fases de baja temperatura por difracción de rayos X. Debido a la utilización de muestras monocristalinas es esperable la presencia de orientación preferencial, es decir, variación en la intensidad de los picos observados en comparación con las intensidades calculadas para una muestra policristalina; sin embargo dado que no se pretende cuantificar las fases presentes sino identificarlas esto no representa un impedimento.

Las reflexiones utilizadas para identificar cada fase fueron calculadas en forma teórica a partir de las correspondientes estructuras. Los valores obtenidos concuerdan con los difractogramas experimentales y son: $2\theta: 42.5^\circ$, 43.8° y 44° para alfa, beta y gama respectivamente.

El análisis de los resultados resulta complejo por varias razones: por una parte, los diagramas de fases ternarios de ésta aleación presentan zonas indeterminadas en cuanto a la composición y rangos de existencia de las distintas fases por debajo de los 300°C [4]; además, si bien existen estudios en los cuales de acuerdo a distintos tratamientos térmicos realizados en aleaciones de composición similar se determinaron las fases presentes a las distintas temperaturas por medio de metalografías [5], no se cuenta en la literatura con los difractogramas policristalinos de dichas fases.

Este tipo de aleaciones presenta una fase estable a altas temperaturas (fase beta) y una mezcla de otras dos fases a temperaturas inferiores (fases alfa y gama), la temperatura a la cual la fase beta deja de ser estable depende de la composición así como los tiempos para los cuales se produce la precipitación de las fases gama y alfa. La descripción en detalle de éstas estructuras se encuentra en la Tesis Doctoral de M. L. Castro [5]

La variación de los parámetros de celda de las distintas fases en función de la composición de las mismas fueron informados por Pelegrina *et al* [6].

Se realizó un calculo orientativo de cómo sería la variación en la posición de los picos respecto de variaciones en la composición, dado que es probable que las fases aparezcan dentro de un rango de composiciones, encontrándose que para una variación del 15% en la fracción atómica de Al o Zn (respecto de la composición nominal de la aleación) la incertidumbre en la posición del pico es de $2\theta = \pm 0.3$.

A continuación se muestran los difractogramas obtenidos entre 240 y 525°C para tratamientos térmicos de alrededor de 6 horas:

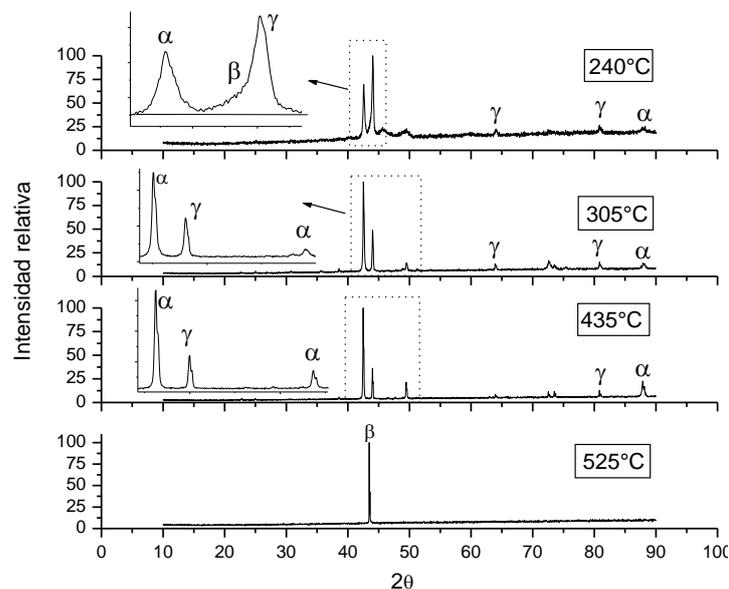


Figura 6: Difractogramas correspondientes a tratamientos térmicos de la aleación entre 240 y 525°C .

En la Figura 6 puede observarse que para 240°C las fases presentes son alfa, gama y todavía se distingue un hombro a la derecha del pico gama que corresponde a la fase beta de la matriz que aun no transformó. Para las temperaturas superiores hasta 435°C en cambio, solo se observan los picos de alfa y gama que son las fases termodinámicamente estables a dichas temperaturas. Finalmente para 525°C reaparece el pico de beta y desaparecen alfa y gama; lo que muestra que a partir de esta temperatura nuevamente es beta la fase estable.

En forma análoga se muestran difractogramas obtenidos de muestras tratadas a una misma temperatura durante distintos tiempos Figura 7 y 8:

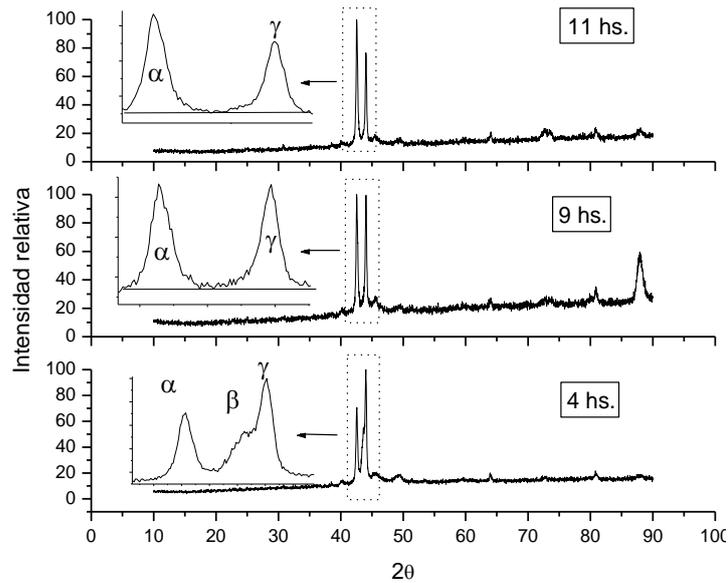


Figura 7: Difractogramas correspondientes a tratamientos térmicos a 240°C

En el caso de los tratamientos a 240°C lo que se observa es como la fase beta va desapareciendo mientras van creciendo los picos de alfa y gama, luego de 4 horas de tratamiento se observan los picos de las tres fases, mientras a las nueve horas y en adelante el pico de beta es casi imperceptible.

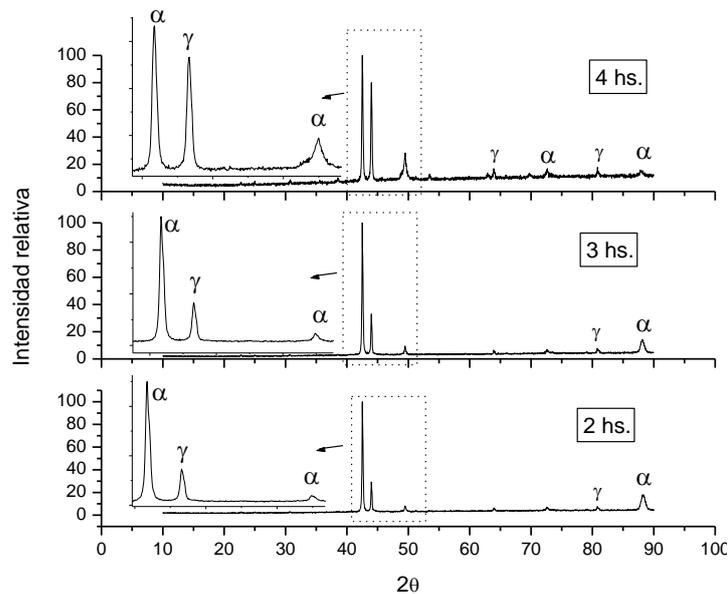


Figura 8: Difractogramas correspondientes a tratamientos térmicos a 315°C

Finalmente en la Figura 8 se muestran los difractogramas obtenidos luego de tratamientos isotérmicos a 315°C, en este caso se observa que ya a las 2 horas de tratamiento el pico de la fase beta ha desaparecido completamente, dando lugar a los picos de alfa y gama.

Con respecto a las intensidades relativas no es mucho lo que se puede inferir dado que como se mencionó anteriormente la presencia de orientación preferencial puede afectar en forma desigual a las distintas fases presentes. En las Figuras 6 y 7 se observa que dónde todavía se aprecia la presencia de beta, el pico gama resulta el más intenso, esto podría estar indicando que dicha fase precipita más rápidamente; sin embargo al continuar el tratamiento térmico esta tendencia se revierte resultando el pico alfa el más importante. Esto último puede deberse también a cambios en la textura de la muestra.

El comportamiento observado en la Figura 8, parecería ser inverso en cuanto a las intensidades relativas de alfa y gama; sin embargo en este caso nos encontramos en un estadio más avanzado del proceso ya que la fase beta a desaparecido completamente desde el primer difractograma. Como puede verse la relación entre las intensidades relativas de los picos principales de alfa y gama va disminuyendo con el tiempo. Estas diferencias parecen ser producto de cambios en la textura del material, (y no a diferencias en la proporción de cada fase) ya que también se observan cambios en las reflexiones correspondientes a 2θ mayores, lo que estaría indicando que un mayor tiempo de tratamiento disminuye la orientación preferencial de los precipitados alfa y gama.

4 CONCLUSIONES

Se determinó que a temperaturas altas, por encima de los 700°C aproximadamente dependiendo de la velocidad de calentamiento, tiene lugar el proceso de decincación en esta aleación; dicho proceso ha sido observado previamente en aleaciones CuZn -Troiani *et al* [7].-, a partir de temperaturas de 450°C.

A temperaturas menores se encontraron cambios en la estructura de la aleación, para temperaturas inferiores a 525°C se observó la precipitación de las fases alfa y gama y la desaparición de la fase beta. Además, durante los distintos tratamientos térmicos se observan cambios en las intensidades relativas de los picos que pueden deberse a cambios en la textura del material. El estudio sistemático de dicho fenómeno, sin embargo escapa del presente trabajo y queda planteado para un futuro estudio.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] LEE, J.S., WAYMAN, C.M., *Metallography*, n. 19, pp. 401-419, 1986.
- [2] TROIANI, H., “Dezincificación y Transformaciones de fase en el sistema Cu-Zn”, *Tesis Instituto Balseiro, Bariloche*, 1998.
- [3] HSC CHEMISTRY FOR WINDOWS, *Aoutpkumpu Research*, 1994.
- [4] PETZOW, G., EFFENBERG, G., *Ternary Alloys*, v. 5, pp.110, 1992.
- [5] CASTRO, M.L., “Descomposición Isotérmica de la fase β CuZnAl”, *Tesis Universidad Nacional del Centro, Buenos Aires.*, 1999.
- [6] ROMERO, R., PELEGRINA, J.L., *Materials Science and Engineering*, v. A354, pp. 243-250, 2003.
- [7] TROIANI, H., PELEGRINA, J.L., AHLERS, M., “The Dezincification of α -Cu-Zn”, *Physica Status Solidi (a)*, v. 156, pp. 93, 1996.