

ESQUINA RICA EN COMPOSICION DE CIRCONIO DEL DIAGRAMA Zr-Sn-O

POR

L.A. ROBERTI, D.E. ARIAS, L.GRIBAUDO

Comisión de Energía Atómica
República Argentina

Trabajo a ser presentado en las 17. Jornadas metalúrgicas de la Sociedad Argentina de Metales; 2. Encuentro argentino de cerámicos y refractarios el 13-16 de April de 1993 San Carlos de Bariloche -Argentina-

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

NUMERO DE SERIE

TRAMITE DE PUBLICACIONES

0089/93

TITULO Y SUBTITULOS *Esquina rica en
composicion de circonio del
diagrama Zr-Sn-O [Zr-rich corner of the
Zr-Sn-O diagram]*

FECHA DE ENVIO
ORGANISMO PROMOTORAUTORES *L. Roberti - D. ARIAS - L. GABAURO **FECHA DE RECEPCION
COMISION DE PUBLICACIONES

ORGANISMO PROMOTOR Y DEPENDENCIAS

*Dpto. Materiales - Ccia Desarrollo
CNEA.*TIPO DE PUBLICACION *exposición en
JORNADAS SAT*** Coni cet*

DIRECCION POSTAL Y TELEFONO

*Av. Libertador 8250
(1429) Buenos Aires
ARGENTINA*

AREAS RELACIONADAS

INIS

LABRAS CLAVE INIS: *PHASES and phase diagram
Phase diagram calculation - ZIRCONIUM*

SUMEN *Se calcula, a partir de resultados experimentales,
las composiciones en equilibrio de las fases α y β
en el sistema Zr-Sn-O a 1150 K. y 1323 K*

*- hacer portada
- hacer fotocopie*

FORME DEL ORGANISMO PROMOTOR
ASPECTOS CIENTIFICOS *Si*DICTAMEN COMISION PUBLICACIONES
CALIFICACION *Aprobado*IMPLICANCIAS TECNOLOGICAS *NO*

CLASIFICACION

2 IMPLICANCIAS COMERCIALES *NO**NO RESTRINGIDA*3 IMPLICANCIAS LEGALES *NO*

FECHA

4 IMPLICANCIAS DE IMAGEN INSTITUCIONAL *NO*

18-3-93

FIRMA DEL RESPONSABLE DEL ORGANISMO

E. Cabot

TRAMITE:

*Dr. ALBERTO POCHETTINO
Ccia. Materiales y Desarrollo**(a displazar)*A LA GAPCyC-DPTO. INF. TEC. ☐AL ORGANISMO PROMOTOR ☒

Zr-rich corner of the Zr-Sn-O diagram

Dto. Materiales. Ecia. Desarrollo C.N.E.A.
Av. Libertador 8250 Buenos Aires (1429)
ARGENTINA

Abstract

The understanding of the effect of light elements (in particular oxygen, nitrogen and hydrogen) on the behaviour of alloys for nuclear use is necessary because of its technological importance.

The Zr-Sn-O system is perhaps the most representative of all possible ternary systems which can be used to simulate a simplified Zircaloy-type alloy in which the effect of O can be studied. However, in the specialized literature experimental data on phase equilibria and thermophysical properties of this system are not easily found.

In the present work, the equilibrium compositions of the α and β phases of the Zr-Sn-O system at temperatures between 1150 and 1323 K are calculated, using the scarce available information. First results of the calculations show satisfactory coincidences with experimental data.

Future work will be oriented towards the proposal of isothermal cross-sections calculated by a modellization of phases with wider Sn and O composition ranges, and involving equilibria with the phases Zr_4Sn , Zr_6Sn_3 , ZrO_2 , $ZrSnO_4$..

* CONICET

Esquina rica en composición de circonio del diagrama Zr-Sn-O

L. Roberti, D. Arias y L. Gribaudo*

Departamento de Materiales - Gerencia de Desarrollo
C.N.E.A.

Introducción

El conocimiento de la influencia de los elementos livianos (en particular oxígeno, nitrógeno e hidrógeno) en el comportamiento de las aleaciones de uso nuclear es de gran importancia tecnológica. El estudio de las fases en equilibrio y sus composiciones a diferentes temperaturas es en ese sentido primordial no solamente para prever las características del material en funcionamiento sino también para optimizar los procesos intermedios de producción de los elementos.

El sistema Zr-Sn-O es tal vez el más representativo de los sistemas ternarios posibles de formar para la simplificación de las aleaciones tipo Zircaloy y conocer la influencia del oxígeno. A pesar de esto, no es fácil encontrar en la literatura especializada datos experimentales concernientes a los equilibrios de fases o a las propiedades termofísicas de este sistema.

Entre las escasas publicaciones se puede citar la reciente tesis doctoral de L. Roberti (1992) que presenta resultados del análisis metalográfico en muestras de hasta 0,238 en fracción atómica de Sn (f.a.Sn) y hasta alrededor de 9000 p.p.m. (0,009 f.a.) de O+N, equilibradas en temperaturas de 1243 y 1283 K y el trabajo de D. Arias y L. Roberti (1983) relacionado con las temperaturas de transformación $\alpha / \alpha + \beta$ y $\alpha + \beta / \beta$ medidas por resistividad eléctrica. En ambos trabajos se ha tenido especial empeño en la verificación de la composición de las aleaciones, particularmente en lo que respecta a los elementos en alto grado de dilución.

Otro trabajo, el de Y.-U. Kwon y J. Corbett (1992), relacionado con la influencia del oxígeno en la estabilidad del compuesto Zr_4Sn , permite deducir los equilibrios entre las fases α , β y Zr_4Sn y α , Zr_4Sn y Zr_6Sn_3 y algunos equilibrios bifásicos entre α y Zr_4Sn y entre α y Zr_6Sn_3 a 1323 K.

* C.O.N.I.C.E.T.

Contando con la predicha información se intenta, en el presente trabajo, establecer las composiciones en equilibrio de las fases α y β del sistema Zr-Sn-O en el rango de temperaturas entre 1150 y 1323 K.

Modelización Termodinámica y Cálculo del Equilibrio

Para calcular el equilibrio es necesario modelar termodinámicamente la energía libre de Gibbs de exceso de las fases. Se utilizaron polinomios del tipo de Redlich-Kister para representar las energías de exceso de las fases mezclas de los sistemas binarios Zr-Sn, Sn-O y Zr-O y polinomios del tipo de Kohler para las fases soluciones del ternario.

Como datos experimentales para la optimización de los parámetros de los polinomios de representación de las fases mezclas de dos componentes se relevaron puntos de equilibrios de los diagramas binarios correspondientes: para el Zr-Sn se consideró el presentado en la revisión de T. Massalski (1986) con los cambios propuestos por L. Roberti (1992), para el Sn-O se usó el de la revisión de T. Massalski (1986) y para el Zr-O el de la publicación de J. Abriata, J. Garcés y R. Versaci (1986). Para el sistema ternario fue necesario imaginar pares de composición de fases en equilibrio para α y β a 1323 K. Esto se realizó estableciendo ciertas hipótesis que posteriormente no contradijeron los resultados obtenidos.

Se utilizaron versiones modificadas de los programas de H. Lukas y col. (1985) tanto para optimizar los parámetros de las representaciones por polinomios como para el cálculo de los equilibrios.

Resultados

Los resultados se presentan en forma gráfica.

En la Figura 1 se aprecian cortes isotérmicos a 1323, 1243 y 1150 K. Se han marcado los límites de las fases α , $\alpha + \beta$ y β y algunos pares de composiciones en equilibrio obtenidos del cálculo. En la sección correspondiente a 1243 K se han colocado puntos experimentales de L. Roberti (1993).

La Figura 2 muestra las fronteras de existencia de las fases α , $\alpha + \beta$ y β en un diagrama pseudobinario que correspondería a una aleación de composición 0,9435 f.a.Zr + 0,01151 f.a.Sn (denominada Aleación tipo). Esta composición representa simplificada al Zircaloy con 1,5 % en peso de Sn. En líneas

de trazo se han dibujado también los límites de las mismas fases propuestos por H. Chung y T. Kassner para el Zircaloy-4.

Discusión y Conclusiones

Estos primeros resultados del cálculo muestran coincidencias satisfactorias con los datos experimentales.

Las diferencias observables en la Figura 2 pueden ser atribuidas a diferentes razones, entre ellas la simplificación en composiciones de la llamada Aleación tipo, fundamentalmente en lo que respecta a la no consideración del elemento hierro. Sin embargo es de hacer notar la similaridad de las pendientes de ambas curvas, la que representa la solubilidad máxima de O en la fase β y la que marca el dominio de existencia de las fases α y β .

El trabajo futuro se orientará a la proposición de secciones isotérmicas calculadas mediante la modelización de las fases que comprendan rangos más extendidas en composiciones de Sn y O y que involucren equilibrios con las fases Zr_4Sn , Zr_6Sn_3 , ZrO_2 , $ZrSnO_4$, etc.

Referencias

- L. Roberti, "Sistema Circonio-Estaño. Diagrama de Fases y Transformaciones Asociadas", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1992).
- D. Arias y L. Roberti, J. of Nuclear Materials, 118 (1983) 143-149.
- Y.-U. Kwon y J. Corbett, Chem. Mater., 4 (1992) 187-190.
- T. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", Publicación de la American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1986).
- J. Abriata, J. Garcés y R. Versaci, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7 (1986) 116-124.
- H. Lukas, J. Weiss, U. Kattner y E. Henig, "Manual of the Computer Programs BINGSS, TERGSS, QUAGSS, BINFKT, TERFKT, QUAFKT and PMLFKT", Max Planck Institute, Stuttgart (1985).

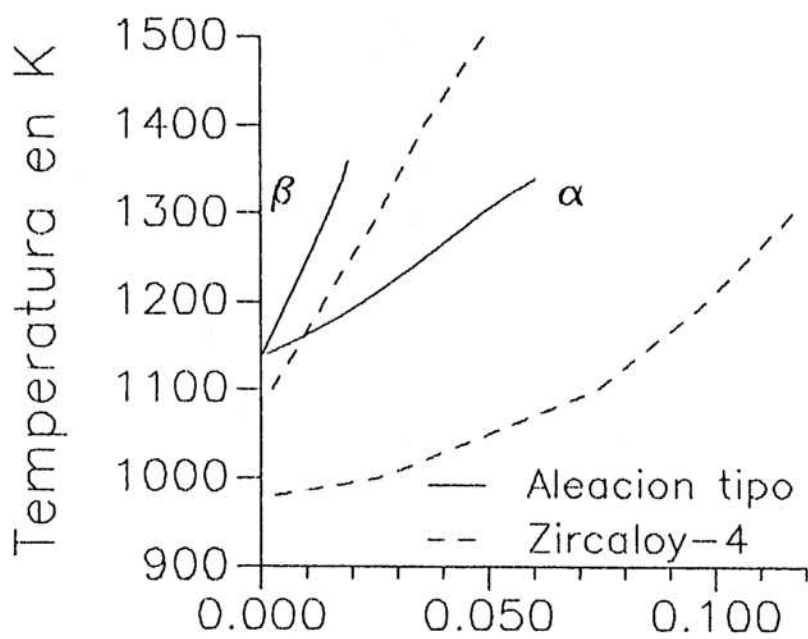
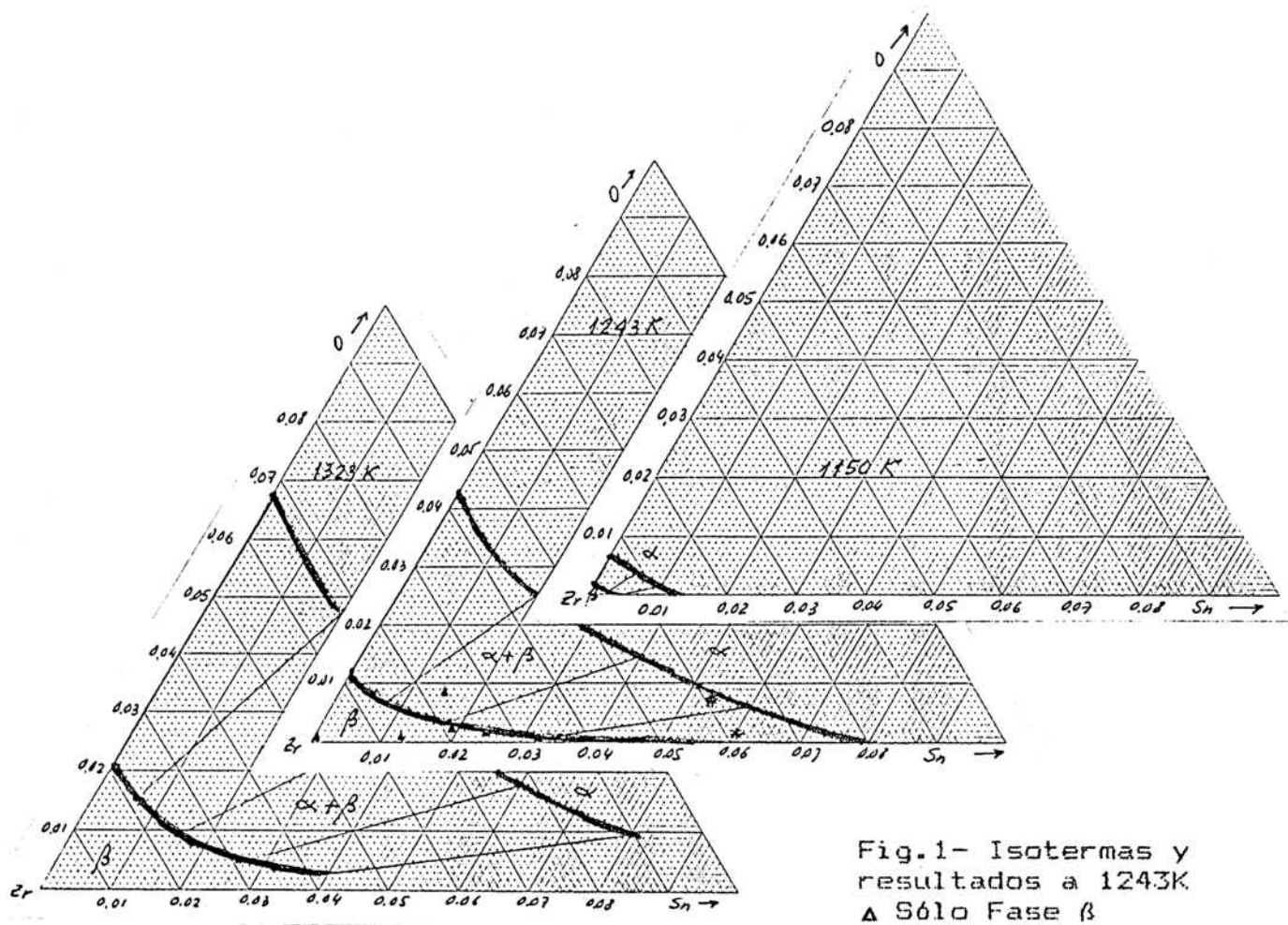


Fig.2 - Solubilidad de oxígeno en α y β

Composicion de O en f.a.