

PMM/T - 30/96  
IT/T - 10/96



INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN  
Y COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES

**Zr-1%Sn-1%Nb(0,1%Fe)  
"ZIRLO"  
TRANSFORMACIONES  
DE DIAGRAMAS DE FASES**

**Marcelo Guillermo Canay**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**Zr-1%Sn-1%Nb (0,1%Fe) "ZIRLO",  
TRANSFORMACIONES Y DIAGRAMA DE FASES<sup>(\*)</sup>**

**por Lic Marcelo G. Canay**

**Director**

**Dr. Delia Arias**

**<sup>(\*)</sup> Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**República Argentina**

**1996**

## Indice Temático

Resumen.....	5
Abstract.....	6
Objetivo.....	7
Introducción.....	8
Capítulo 1 Introducción Teórica.....	10
1.1. Soluciones sólidas - Compuestos intermetálicos.....	10
1.1.1. Soluciones sólidas.....	10
1.1.2. Compuestos intermetálicos.....	11
1.2. Transformaciones de Fase en estado sólido.....	11
1.2.1. Transformaciones heterogéneas en estado sólido.....	12
1.2.1.1. Nucleación.....	12
1.2.1.2. Crecimiento.....	13
1.3. Diagramas de equilibrio.....	14
1.3.1. Diagramas binarios.....	15
1.3.1.1. Regla de la palanca.....	16
1.3.2. Diagramas ternarios.....	17
Capítulo 2 Antecedentes.....	20
2.1. Elementos puros.....	20
2.1.1. El Zirconio (Zr).....	20
2.1.2. El Niobio (Nb).....	20
2.1.3. El Estaño (Sn).....	20
2.1.4. El Hierro (Fe).....	21
2.2. Sistemas Binarios ZrNb, ZrSn, ZrFe y ZrO.....	21
2.2.1. Sistema binario ZrNb.....	21
2.2.2. Sistema binario ZrSn.....	22
2.2.2.1. Zircaloy-2 y Zircaloy-4 (Zry-2 y Zry-4).....	24
2.2.3. Sistema binario ZrFe.....	25
2.2.4. Sistema binario ZrO.....	27
2.3. Sistemas ternarios ZrSnNb, ZrNbFe y ZrSnFe.....	29
2.3.1. Ternario ZrSnNb.....	29
2.3.2. Ternario ZrNbFe.....	32
2.3.3. Ternario ZrSnFe.....	33
2.4. Efecto de intersticiales.....	34
Capítulo 3 Técnicas experimentales.....	37
3.1. Material utilizado.....	37
3.2. Fundición de las muestras.....	38
3.3. Preparación del material.....	40
3.3.1. Tratamientos térmicos.....	40
3.3.2. Microanálisis cuantitativo.....	40
3.3.3. Microscopía electrónica de Barrido.....	41

3.3.4. Difracción de Rayos X.....	41
3.3.5. Variación de la resistividad con la temperatura .....	41
3.4. Tratamientos térmicos.....	42
3.5. Metalografía electrónica de barrido.....	42
3.6. Microanálisis cuantitativo.....	43
3.7. Difracción de Rayos X.....	43
3.8. Medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.....	43
 Capítulo 4 Resultados Experimentales.....	 47
4.1. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura .....	47
4.2. Tratamiento térmico a 850°C (760hs) .....	56
4.2.1. Metalografía.....	56
4.2.2. Microanálisis cuantitativo .....	60
4.3. Tratamiento térmico a 800°C (710hs) .....	64
4.3.1. Metalografía.....	64
4.3.2. Microanálisis cuantitativo .....	66
4.4. Tratamiento térmico a 600°C (720 hs.) .....	70
4.4.1. Metalografía.....	70
4.4.2. Microanálisis Cuantitativo .....	72
4.5. Difracción de Rayos X.....	73
 Capítulo 5 Discusión de los resultados .....	 75
5.1. Temperaturas de transformación .....	75
5.2. Fases presentes .....	79
 Capítulo 6 Conclusiones .....	 82
Apéndice A - Horno de Arco -.....	84
7.1. Uso del horno de arco tipo 'botón'.....	84
7.1.1. Introducción.....	84
7.1.2. Características del equipo .....	85
7.2. Caracterización del horno.....	86
7.3. Procedimiento para la operación del horno de arco (Instructivo general) .....	86
7.4. Limpieza del crisol .....	88
 Apéndice B - Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura -.....	 89
8.1. Reparación del Equipo .....	89
8.1.1. Sistema de Cuatro puntas .....	89
8.1.2. Termocupla.....	90
8.1.3. Horno .....	90
8.2. Sistema de adquisición de datos .....	91
8.3. Caracterización de la entrada de oxígeno.....	91
 Referencias.....	 92

Quisiera agradecer muy especialmente a mi directora , Delia Arias, quien me guía con dedicación; y a mis compañeros de grupo Luis Gribaudo, Ariel Danón, Marta Granovsky, Andrés Kutran, Sergio Aricó y Paula Alonso, quienes me acompañaron durante el desarrollo de este trabajo.

Asimismo, mi reconocimiento a la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyas instalaciones se realizó el presente trabajo, y a todo su personal, que me prestó su enorme y valiosa colaboración; especialmente a Ramón Castillo Guerra, Oscar Carpineta, Julio Papalia y Ricardo Montero.

Dedico este trabajo a Laura, Federico y Ezequiel en estricto orden de aparición en mi vida.

## Resumen

Se estudiaron las fases presentes y las temperaturas de transformación de fases en aleaciones de Zr. con 1 %at. Nb, (0,1 y 0,8) %at. Sn, (0,2 y 0,7) %at. Fe y 600 y 6000 ppmat. O.

Se determinaron las temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Se estudiaron las microestructuras y la composición química de las fases presentes por medio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis cuantitativo a tres temperaturas de tratamientos térmicos (600°C, 800°C y 850°C). Asimismo, las muestras tratadas térmicamente a 600°C fueron analizadas por medio de la difracción de Rayos X.

Se concluyó que en estas aleaciones el oxígeno aumenta significativamente la temperatura de la transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ , mientras que el Fe disminuye la temperatura de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Se comparó con datos en la literatura y se concluyó que el Sn aumenta la temperatura de la transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  y disminuye la temperatura  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y que el Nb disminuye ambas temperaturas.

A 800°C y 850°C se observaron placas de fase  $\alpha$  y una estructura tipo Widmanstätten de fase  $\alpha$  que corresponde a fase  $\beta$  a la temperatura del tratamiento térmico. Asimismo, se observó que el Nb y el Fe migran a la fase  $\beta$ .

A 600°C se observó una estructura tipo Widmanstätten consistente en placas de fase  $\alpha$  y una región interplacas de fase  $\alpha$  sobresaturada ( $\alpha_s$ ) en Nb y Fe. En esta  $\alpha_s$  es en donde podrían precipitar diversas fases intermetálicas. Sólo pudimos identificar  $Zr_3Fe$  en dos aleaciones con bajo contenido de estaño y oxígeno.

Finalmente es importante remarcar que esta metodología de estudio es útil para analizar la correlación entre las variaciones de las especificaciones técnicas y las propiedades de los materiales.

## Abstract

Present phases and transformation temperatures were studied in Zr-base alloys with 1 %at. Nb, (0,1 and 0,8) %at. Sn, (0,2 and 0,7) %at. Fe and 600 and 6000 ppmat O.

$\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  and  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  transformation temperatures were determined by means of electrical resistivity variation v. temperature measurements. Scanning Electronic Microscopy (SEM) and quantitative microanalysis techniques were used to study the microstructures and chemical composition of appearing phases at three different annealing temperatures (600°C, 800°C and 850°C). Samples annealed at 600°C were also analysed by X-ray diffraction method.

Oxygen influence turned out to be an increase of the  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  transformation temperature, while iron produced a decrease in the  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  one. Comparing with literature data we concluded that tin increases the  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  and decreases the  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  temperatures while niobium decreases both.

The samples annealed at 800°C and 850°C, showed two different microstructures of  $\alpha$ -phases:  $\alpha$ -plates which correspond to the  $\alpha$ -phases portion at the annealing temperature and  $\alpha$ -Widmanstätten like structure formed from the  $\beta$ -phase when quenching the sample.

A Widmanstätten like structure consisting in  $\alpha$  phase plates with a supersaturated (in Nb and Fe)  $\alpha$  phase ( $\alpha_s$ ) in between was observed at 600°C. It's in this  $\alpha_s$  phase where different intermetallic phases could precipitate. We were only able to identify  $Zr_3Fe$  in two alloys with low tin and oxygen content.

## Objetivo

El objetivo del presente trabajo es el estudio de las temperaturas de transformación y las fases presentes en aleaciones del tipo Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe)%peso. Esto contribuirá a la definición de una metodología de estudio que permite analizar la correlación entre las variaciones de las especificaciones técnicas y las propiedades de los materiales.

Con tal fin se estudiaron las fases presentes para tres temperaturas de tratamientos térmicos 850°C, 800°C y 600°C y la variación de las temperaturas de transformación, con distintos contenidos de Sn, Fe y O.

El presente trabajo consta de:

Capítulo 1 donde se realiza una breve introducción teórica a las transformaciones de fases.

Capítulo 2 donde se detallan los antecedentes relevantes al tema.

Capítulo 3 donde se detallan las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo.

Capítulo 4 donde se comparan los resultados con los de la literatura. y se discuten.

Capítulo 5 en el cual se detallan las conclusiones

Asimismo, dos apéndices: uno sobre el horno de arco utilizado para fundir las aleaciones utilizadas y otro sobre el equipo de variación de la resistividad con la temperatura usado para determinar temperaturas de transformación.

## Introducción

Las aleaciones de base Circonio (Zr) son utilizadas en la fabricación de materiales estructurales y en vainas para los elementos combustibles, de los reactores nucleares refrigerados con agua liviana o pesada. Esto es debido fundamentalmente a su baja sección eficaz de absorción de neutrones, a su buena resistencia a la corrosión y a sus propiedades mecánicas a la temperatura de funcionamiento de dichos reactores ( $T < 300^{\circ}\text{C}$ ).

Las aleaciones de base Zr usadas más frecuentemente en los materiales estructurales y en las vainas son el Zircaloy-2 (Zry-2) y el Zircaloy-4 (Zry-4) (Tabla 1). En los reactores tipo CANDU se utiliza la aleación Zr-2,5%Nb para la fabricación de los tubos de presión y en ciertos reactores de diseño ruso se utiliza la aleación Zr-1%Nb para la fabricación de las vainas para los elementos combustibles(Tabla 1).

	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-1Nb	Zr-2,5Nb
Sn	1,2 - 1,7	1,2 - 1,70		
Fe	0,07 - 0,2	0,18 - 0,24		
Cr	0,05 - 0,15	0,07 - 0,13		
Ni	0,03 - 0,08	---		
Nb	---	---	0,6 - 1	2,5 - 2,8
O	1400 ppm max.	1400 ppm max.	900/1300 ppm	900/1300 ppm
Zr	Balance			

**Tabla 1** Composición de las aleaciones de base Zr. (valores en % en peso)

En la actualidad, se está trabajando en el prototipo de un reactor que pueda funcionar a mayores temperaturas (mayor rendimiento energético). En este marco es que se encaró el estudio de nuevas aleaciones de base Circonio que cumplan las buenas propiedades mecánicas y de corrosión del Zircaloy y de las aleaciones Zr-1%Nb y Zr-2,5%Nb pero a mayores temperaturas. Entre ellas se halla la aleación conocida como "Zirlo" (Zr-1%Nb-1%Sn-0,1%Fe-0,1%O), marca registrada de Westinghouse Electric Corp. y de la cual ya fueron estudiadas algunas propiedades vinculadas a la corrosión por Sabol y col.[1 ],

quienes informan que las mismas serían mejores, a temperaturas mayores de 300°C, que las correspondientes de los Zry-2, Zry-4, Zr-2,5%Nb y Zr-1%Nb. Asimismo, Franklin y Lang en 1991 presentan una revisión sobre la corrosión en los materiales de base Circonio[2 ]

En el presente trabajo, se estudian las fases presentes en aleaciones del tipo "Zirlo", variando la proporción de aleantes.

Se estudiaron seis muestras por medio de la utilización de análisis metalográfico, microanálisis cuantitativo, rayos X y variación de la resistividad con la temperatura. Todas las muestras estudiadas fueron tratadas térmicamente a 850°C, 800°C y 600°C y se determinaron las fases presentes.

## Capítulo 1 Introducción Teórica

### 1.1. Soluciones sólidas - Compuestos intermetálicos

#### 1.1.1. Soluciones sólidas

Se tiene una **solución sólida** cuando átomos de diferentes elementos son capaces de distribuirse en distintos sitios de una red cristalina común, en proporciones variables [3 ][4 ]

Las soluciones sólidas extendidas tienen lugar cuando los componentes son químicamente similares. En caso contrario, se produce separación o formación de fases intermetálicas.

En la actualidad es aceptado que todos los metales y compuestos presentan algún grado de solubilidad, que puede ir desde valores muy pequeños hasta solubilidad sólida completa.

Se forma una **solución sólida sustitucional** cuando átomos de un elemento entran en la red de otro elemento puro, reemplazándolo.

Estamos en presencia de **soluciones sólidas terminales o primarias** cuando la solución sólida está limitada sólo a las porciones cercanas de los elementos puros y tiene la misma estructura cristalina que el elemento puro del cual provienen.

Cuando la diferencia de tamaño de los átomos de la solución sólida es suficientemente grande, es posible que los átomos más pequeños se ubiquen en los intersticios que dejan los átomos grandes en la red cristalina. A ese tipo se lo llama **solución sólida intersticial**.

### 1.1.2. Compuestos intermetálicos

Toda otra fase que no sea una solución sólida es conocida como **fase intermedia o compuesto intermetálico**. Su composición corresponde a su fórmula química y su ancho es generalmente pequeño. Cristaliza con estructura, en general, diferente a las de cada elemento componente. Las soluciones sólidas y las fases intermetálicas son competitivas entre sí.

La estructura de un compuesto intermetálico está definida por la composición química; el sistema cristalino y sus correspondientes parámetros de red; el número de átomos por celda unitaria y el grupo espacial.

### 1.2. Transformaciones de Fase en estado sólido

Una transformación de fase en estado sólido ocurre en un material cuando su estructura cristalina y/o su composición química cambia. Las transformaciones ocurren a temperatura y presión tales que la energía libre de Gibbs de la nueva fase es menor que la de la fase matriz. Se denomina  $T_0$  a la temperatura a la cual la energía libre de Gibbs de las dos fases es igual. A esta temperatura ( $T_0$ ) dos fases de igual composición están en equilibrio inestable entre sí. La temperatura de transición es característica de cada material.

Las transformaciones homogéneas son aquellas en las cuales todo el material se transforma simultáneamente, por el contrario, en las transformaciones heterogéneas se pueden distinguir dos etapas: nucleación y crecimiento.

**1.2.1. Transformaciones heterogéneas en estado sólido**

Las transformaciones heterogéneas se producen por procesos discontinuos y localizados. Es decir, sólo un número limitado de átomos pasa de una fase a la otra en cada instante.

Tienen dos etapas:

a) Nucleación: Se forman pequeños dominios de la nueva fase, capaces de convertirse en embriones o núcleos.

b) Crecimiento: Los dominios o núcleos crecen hasta agotar la fase matriz.

Asimismo, esta transformación se puede clasificar según la manera en que los átomos se mueven para ocupar los sitios en la red correspondiente a la nueva fase.

**1.2.1.1. Nucleación**

Durante el proceso de nucleación las fluctuaciones de los átomos en una dada fase dan origen, localmente, a pequeños embriones efimeros de una nueva fase, fuera del equilibrio. En la superficie (frontera) de estos embriones, el ordenamiento de los átomos no corresponde ni al de la matriz ni al del núcleo. En esta zona de transición bastante estrecha, que separa el embrión de la matriz, hay un exceso de energía. La energía libre de Gibbs del embrión ( $G^\circ(n)$ ) está dada por:

$$G^\circ(n) = n * (G^\circ(\beta) - G^\circ(\alpha) ) + A(n) * t$$

donde  $n$  : N° de átomos que forman el embrión

$A(n)$ : área del embrión

$t$  : tensión superficial del embrión.

En el límite del dominio de estabilidad, la energía libre de Gibbs de ambas fases es igual ( $G^\circ(\beta) = G^\circ(\alpha)$ ). Por lo tanto, la energía libre del embrión está gobernada por el término  $A(n)^* t$ . Existe un tamaño del núcleo crítico a partir del cual la probabilidad de crecimiento es mayor que la de disolución.

### 1.2.1.2.Crecimiento

La nueva fase puede crecer por un mecanismo de difusión o por uno de tipo cooperativo. Si la composición de la fase que crece por difusión difiere de la de la matriz, se habla de transformaciones gobernadas por difusión a gran distancia, en el sentido de la ley de Fick. Si las composiciones de matriz y producto coinciden, puede tratarse de una transformación con difusión a corta distancia (masiva) o de una de tipo cooperativo (martensita).

En las primeras, el crecimiento está gobernado por una reacción de interfase. La estructura de la matriz se destruye y los átomos se incorporan individualmente a la nueva red mediante saltos de difusión. Se trata de un crecimiento activado térmicamente. Este tipo de transformación puede evitarse por enfriamiento rápido. La recristalización y la transformación masiva entran en esta categoría.

El crecimiento de tipo cooperativo se produce por el desplazamiento coordinado de los átomos. Hablamos de una transformación martensítica cuando los átomos se desplazan (durante la transformación), en promedio, distancias menores que una (1) distancia atómica. Existe una temperatura inicial de la transformación " $T_s$ ," y una temperatura final " $T_f$ " las que son características de cada material. La fracción transformada es función del sobreenfriamiento ( $\Delta T$ ). Los desplazamientos de los átomos son muy veloces y a cada  $\Delta T$ , la fracción transformada

correspondiente es alcanzada en forma prácticamente instantánea y, en ese sentido, no es térmicamente activada. Existe, además, una relación de orientación entre los átomos de la fase madre y de la fase producto, la que es fija para cada transformación martensita asociada a un dado material. La nueva fase transforma en forma de placas o agujas. Esta transformación no tiene difusión asociada. la superficie transformada presenta relieve.

La estructura tipo Widmanstätten se produce por un mecanismo de nucleación y crecimiento; pero la fase producto guarda relación de orientación con la matriz, existiendo relieve en la superficie y una dirección preferencial para el crecimiento. Esto da origen a una morfología acicular o en forma de placas, semejante a las que se producen en la transformación martensita, pero en este caso el crecimiento está gobernado por la difusión de soluto desde o hacia la matriz.

### **1.3. Diagramas de equilibrio**

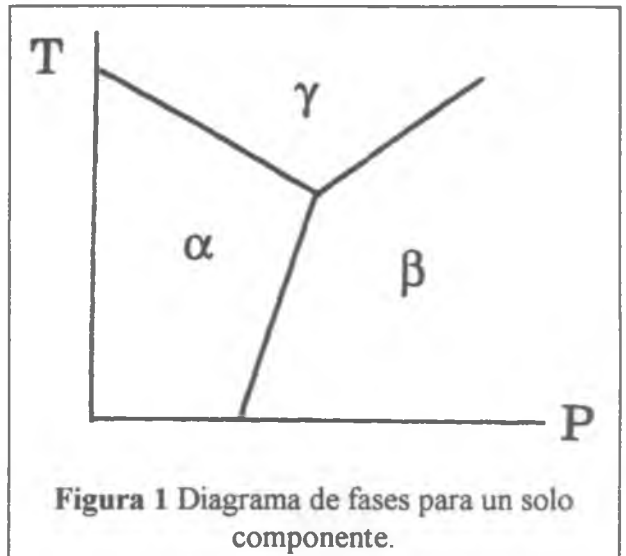
Un "diagrama de equilibrio" o diagrama de fases es una representación gráfica de las variables termodinámicas elegidas, cuando las fases de un sistema se encuentran en equilibrio bajo un conjunto de condiciones dadas.[5 ]

Un sistema en equilibrio queda termodinámicamente determinado cuando se conocen las concentraciones de cada componente en cada una de las fases presentes, la temperatura y la presión.

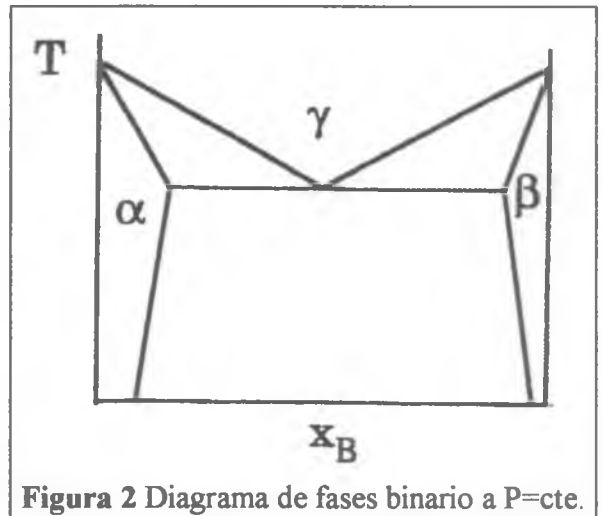
En el estudio de metales, los diagramas de equilibrio más comunes son los que tienen por variables la temperatura y la composición, considerando la presión constante, en general igual a 1 atmósfera.

Los diagramas de equilibrio se dibujan en acuerdo con la "Regla de las Fases" de Gibbs, en la cual se indica que el número de fases "F" más el número de grados de libertad "V" es igual al número de componentes "C" más dos (2):

$$F + V = C + 2$$



En la Figura 1 podemos ver el diagrama correspondiente a un sistema de un solo componente. El campo correspondiente a una fase tiene dos dimensiones ( $V = C + 2 - F = 1 + 2 - 1 = 2$ ), el campo de dos fases tiene una dimensión y el campo correspondiente a tres fases es un punto (invariante).



Para un sistema binario ( $C = 2$ )

necesitamos un diagrama en tres dimensiones, pero lo habitual es presentar los diagramas en una sección de dos dimensiones, generalmente un corte a  $P=cte$  (Figura 2).-

### 1.3.1. Diagramas binarios

Como habíamos indicado anteriormente, para un sistema binario a presión constante, si consideramos como variables la composición y la temperatura, tendremos áreas de una fase y áreas de dos fases. En las regiones de una fase ( $V = 2$ ), la temperatura y la composición varían independientemente

(bivariante). En las regiones de dos fases ( $V = 1$ ), si elegimos la temperatura como variable independiente, la composición de las dos fases queda determinada (monovariante). Si tres fases están en equilibrio ( $V = 0$ ), tanto la temperatura como la composición están fijas (invariante).

En un sistema binario hay dos grandes tipos de invariantes:



Las tres fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $t$  pueden ser sólidas o líquidas.

	Eutéctico	$L \leftrightarrow S1 + S2$
Eutécticos	Monotéctico	$L1 \leftrightarrow L2 + S1$
	Eutécticoide	$S2 \leftrightarrow S1 + S3$
Peritéticos	Peritético	$L + S1 \leftrightarrow S2$
	Sintético	$L1 + L2 \leftrightarrow S$
	Peritectoide	$S1 + S2 \leftrightarrow S3$

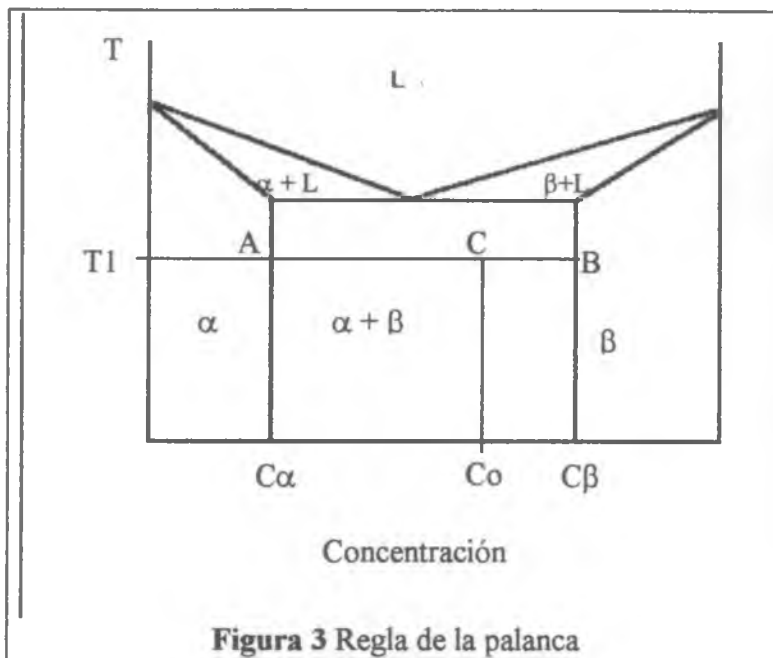
### 1.3.1.1. Regla de la palanca

La regla de la palanca, válida solo para la región bifásica, nos permite conocer la proporción en la que se encuentran las fases. Si en el diagrama de la Figura 3, a una temperatura  $T1$  tenemos en equilibrio la fase  $\alpha$  de composición  $C\alpha$  y la fase  $\beta$  de composición  $C\beta$ , es posible establecer la siguiente proporción:

$$\frac{\text{masa de la fase } \alpha, C\alpha}{\text{masa total de la aleación, } Co} = \frac{CB}{AB}$$

$$\frac{\text{masa de la fase } \beta, C\beta}{\text{masa total de la aleación, } Co} = \frac{AC}{AB}$$

$$\frac{\text{masa de la fase } \alpha, C\alpha}{\text{masa de la fase } \beta, C\beta} = \frac{CB}{AC}$$



### 1.3.2. Diagramas ternarios

De la regla de las fases  $F + V = C + 2$  se deduce que para un **sistema ternario** (tres componentes,  $C = 3$ ), se necesitan cuatro variables externas (temperatura, presión, composición X y composición Y). Para construir un diagrama de fases sería necesario un espacio de cuatro dimensiones. A fin de facilitar su construcción, se considera la presión constante (presión atmosférica) y se construye un

diagrama tridimensional, cuyas variables son la temperatura y dos parámetros de concentración. En consecuencia, por la regla de las fases  $F + V = 4$ .

Estos diagramas tridimensionales se construyen, en general, colocando la composición en el plano horizontal y la temperatura en el plano vertical. Se utilizan generalmente secciones bidimensionales (isotérmicas o isoconcentración) por ser más conveniente para su representación gráfica.

Para estas representaciones, se utiliza un triángulo equilátero ("triángulo de Gibbs"). En éste, los tres metales componentes puros se representan en los vértices A, B y C (Figura 4). Las composiciones binarias se representan a lo largo de los lados (AB, BC, CA). Las composiciones ternarias se representan dentro del área del triángulo.

Para medir la composición de un punto P dentro del triángulo de Gibbs, se dividen los lados del triángulo en 100 partes iguales. La longitud "a" representa el porcentaje del compuesto A, la longitud "b" el porcentaje del compuesto B y la longitud "c" el porcentaje del compuesto C. Para la conveniencia de la lectura, se trazan líneas paralelas dentro del triángulo de Gibbs.

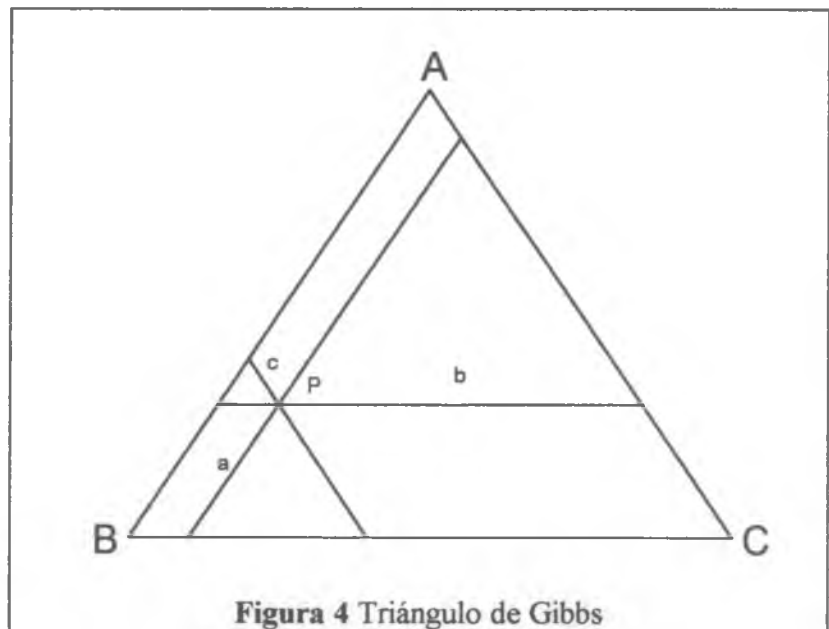
En un diagrama ternario, a presión constante, se debe satisfacer  $F + V = 4$ , por lo tanto:

1 - Las regiones

de una fase tienen tres grados de libertad: la temperatura y dos composiciones.

2 - Las regiones

de dos fases tienen dos grados de libertad: la temperatura y un valor de concentración o dos valores de concentración.



3 - Las regiones de tres fases tienen un único grado de libertad: la temperatura o un valor de concentración. El equilibrio de tres fases en un sistema ternario ocurre en un intervalo de temperatura, no como en los sistemas binarios que ocurre a una sola temperatura.

4 - Las regiones de cuatro fases no tienen grados de libertad. Tanto la temperatura como las composiciones están fijas.

Para los cortes isotérmicos ( $T$  constante) se obtiene  $F + V = 3$ , y tenemos:

1 - Las regiones de una fase tienen dos grados de libertad: composición  $X$  y composición  $Y$ .

2 - Las regiones de dos fases tienen un único grado de libertad, con un único valor de concentración se completa la descripción de un equilibrio específico.

3 - Las regiones de tres fases no tienen grados de libertad.

## Capítulo 2 Antecedentes

### 2.1. Elementos puros

#### 2.1.1. El Zirconio (Zr)

El zirconio es un elemento de transición que pertenece al grupo IVA de la tabla periódica. Presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta$ ) entre 863°C y el líquidus (1855°C); una estructura hexagonal compacta ( $\alpha$ ) debajo de los 863°C; una fase  $\omega$  debajo de los 863°C que se obtiene a altas presiones ( $> 2\text{GPa}$ )[6 ] y una fase cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta'$ ) a temperatura ambiente a muy altas presiones ( $>30\text{GPa}$ )[7 ].

#### 2.1.2. El Niobio (Nb)

El niobio es un elemento que pertenece al grupo VA de la tabla periódica. Presenta una estructura tipo cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta\text{Nb}$ ) y funde a 2469°C.

#### 2.1.3. El Estaño (Sn)

El estaño es un elemento perteneciente al grupo IVB de la tabla periódica. Tiene una estructura tipo diamante ( $\alpha\text{Sn}$ ) por debajo de los 13°C y una estructura tetragonal centrada en el cuerpo ( $\beta\text{Sn}$ ) desde 13°C hasta la temperatura de fusión, 231°C.

### **2.1.4. El Hierro (Fe)**

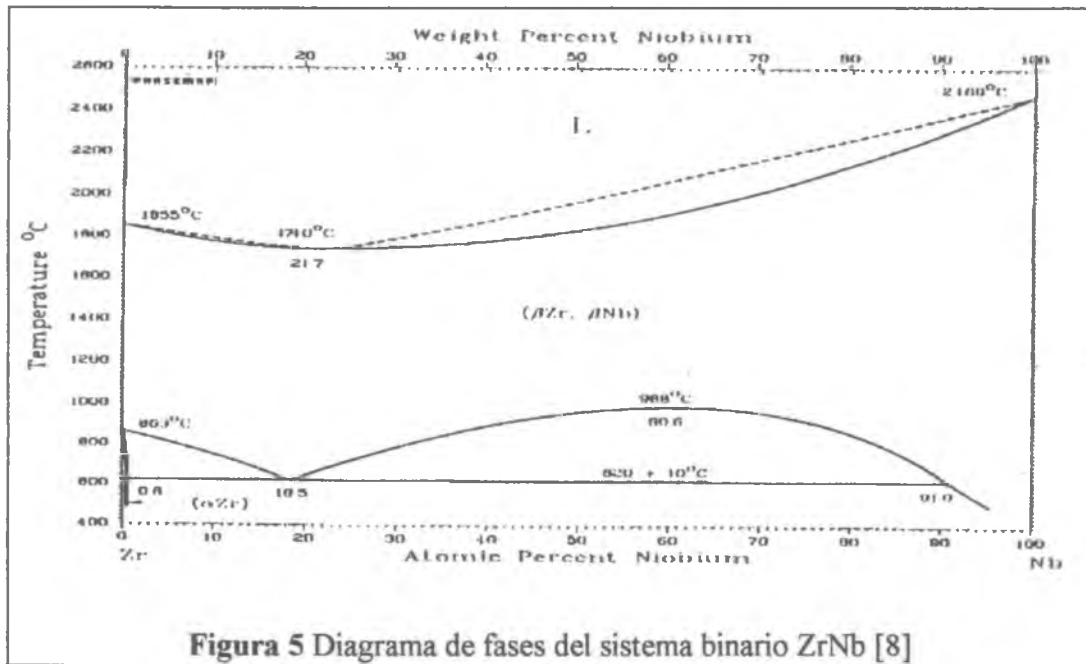
El hierro es un elemento de transición del grupo VIII de la tabla periódica. Presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (ccc) denominada  $\alpha$ , desde baja temperatura, y hasta los 912°C, una estructura cúbica centrada en las caras (cc) denominada  $\gamma$ , desde 912°C hasta 1394°C y una estructura de alta temperatura ccc ( $\delta$ ) desde 1394°C hasta el punto de fusión a los 1538°C. A temperaturas menores que 500°C y presiones mayores que 10GPa, presenta una fase hexagonal compacta ( $\epsilon$ ). La fase  $\alpha$  es ferromagnética con una temperatura de Curie  $T_c=770^\circ\text{C}$ .

## **2.2. Sistemas Binarios ZrNb, ZrSn, ZrFe y ZrO**

### **2.2.1. Sistema binario ZrNb**

El diagrama de equilibrio del sistema Zr-Nb (Figura 5) en la región correspondiente al estado sólido presenta [8] la fase cúbica centrada en las caras ( $\beta$ ) que a altas temperaturas se extiende desde 0 % at Nb hasta 100 % at. Nb y que a bajas temperaturas presenta un punto de miscibilidad crítico (988°C y 60,6 % at. Nb) y su correspondiente región de miscibilidad ( $\beta_{Zr} + \beta_{Nb}$ ). Asimismo, presenta una reacción monotectoide ( $\beta_{Zr} \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ ) a  $T=620^\circ\text{C}$  y  $c=18,5$  % at Nb, dando lugar a la coexistencia de la fase hexagonal compacta ( $\alpha_{Zr}$ ) con la cúbica centrada en las caras ( $\beta_{Nb}$ ) desde 620°C y hacia las bajas temperaturas. A la temperatura monotectoide  $T=620^\circ\text{C}$ , la composición de la fase  $\alpha_{Zr}$  es  $c=0,6$  %at. Nb y de la fase  $\beta_{Nb}$  es  $c=91,0$  %at. Nb.

El punto de fusión para el Zr puro es de 1855°C y para el Nb puro es de 2469°C. El punto más bajo en la línea de líquidus del Zr-Nb es de 1740°C para 21,7 % at Nb.



La solubilidad del Nb en la fase  $\alpha_{Zr}$  es de hasta un 0.6 %at. Nb. La contaminación con oxígeno aumenta esta solubilidad para 1370 ppm de 0,6 a 1,1 % at. Nb.

Asimismo, y en forma metaestable, se encuentra la fase  $\omega$ , que puede ser producida por templado rápido desde alta temperatura (fase  $\beta$ ) hasta temperatura ambiente o bien sometiendo a alta presión, aleaciones con distinto contenido de Nb.

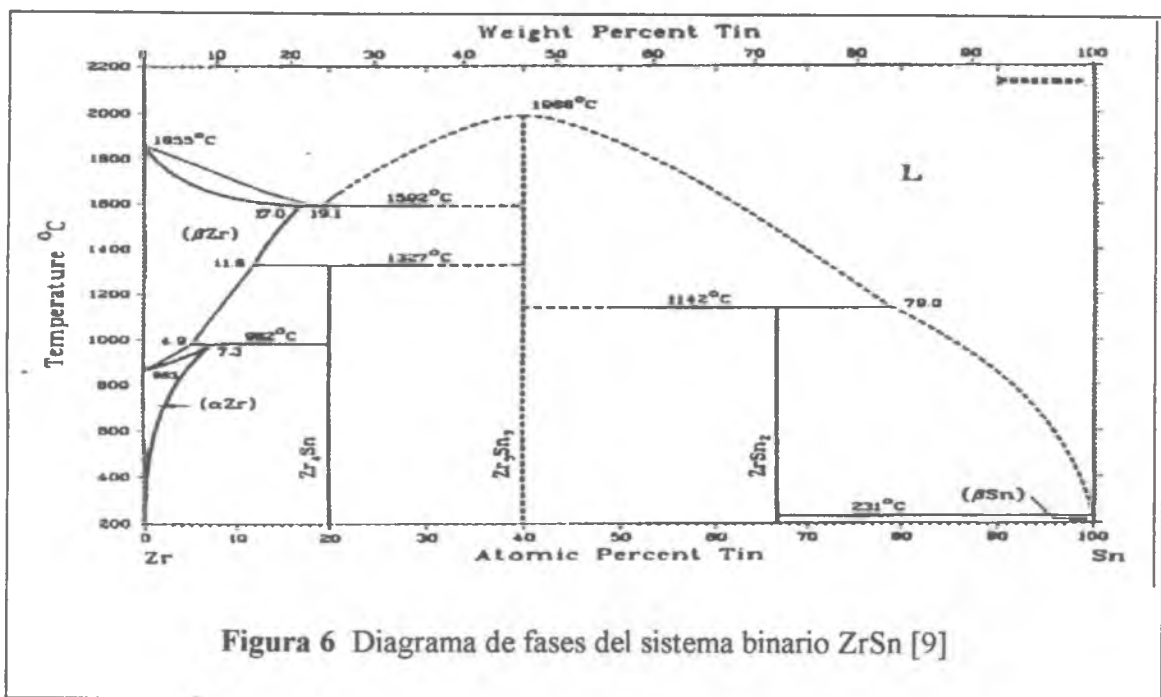
### 2.2.2. Sistema binario ZrSn

Para el estudio del sistema binario ZrSn (Figura 6) se tomará como principal fuente la revisión del diagrama de fases realizado por Abriata, Bolcich y Arias en 1983[9].

Las principales características de este sistema son:

- Una solución sólida terminal de estructura cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta_{Zr}$ ) con una solubilidad máxima de estaño del 17 % a los 1500°C.

- Una reacción eutéctica  $L \leftrightarrow (\beta_{Zr}) + (Zr_5Sn_3)$  a los 1592°C y 19,1 % at de Sn.
- El compuesto estequiométrico  $(Zr_4Sn)$  a 20 % at Sn y que se forma a los 1327°C.
- La reacción peritectoide  $(\beta_{Zr}) + (Zr_5Sn_3) \leftrightarrow (Zr_4Sn)$  a 1327°C y 20 % at Sn.
- La solución sólida terminal de estructura hexagonal compacta  $(\alpha_{Zr})$  con una solubilidad máxima de 7,3 % at Sn a 982°C.
- La reacción peritectoide  $(\beta_{Zr}) + (Zr_4Sn) \leftrightarrow (\alpha_{Zr})$  a 982°C y 7,3 % at Sn.
- Compuesto estequiométrico  $(Zr_5Sn_3)$  ubicado en el 40 % at Sn, estable a baja temperatura y que funde congruentemente a los 1988°C.
- El compuesto estequiométrico  $(ZrSn_2)$  formado a los 1142°C y ubicado en el 66,7 % at Sn.
- La reacción peritética  $(Zr_5Sn_3) + L \leftrightarrow (ZrSn_2)$  a los 1142°C.
- La solución sólida terminal tetragonal centrada en el cuerpo  $(\beta_{Sn})$  con una solubilidad prácticamente despreciable de Zr.



- La reacción eutéctica o peritética que relaciona las fases líquida, ( $\beta_{Sn}$ ) y ( $ZrSn_2$ )

a los 231°C con una solubilidad máxima de Zr menor del 0,5 % at.

A partir de los trabajos realizados por Roberti[10] se proponen modificaciones en el diagrama Zr-Sn para la región rica en Zr, las que están resumidas en la Tabla 2.

Reacción	Revisión Abriata		Tesis Roberti	
	T (°C)	% at. Sn	T (°C)	% at. Sn
$L \leftrightarrow \beta_{Zr} + Zr_5Sn_3$	1592	19,1	>1610	19,4
$\beta_{Zr} + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$	1327	20,0	1340	20,0
$\beta_{Zr} + Zr_4Sn \leftrightarrow \alpha_{Zr}$	982	7,3	955	7,5
Solubilidad máxima de Sn en $\beta_{Zr}$	1592	17,0	1610	16,2
Solubilidad máxima de Sn en $\alpha_{Zr}$	982	7,3	955	7,5

**Tabla 2** Diferencias entre la propuesta de Abriata[9] y la de L.Roberti[10].

### 2.2.2.1. Zircaloy-2 y Zircaloy-4 (Zry-2 y Zry-4)<sup>1</sup>

En el Zry-2 el límite de la región  $\alpha$  varía entre 780°C y 810°C, y el límite de la región  $\beta$  entre 980°C y 1000°C. Asimismo, los precipitados se forman a los 840°C [11].

Los precipitados identificados en el Zry-2 y en el Zry-4 son del tipo[12]  $Zr(Cr,Fe)_2$  en dos variantes, hexagonal y cúbico, dependiendo de la relación Cr/Fe en ellos.

En el Zry-2, además, existen precipitados del tipo  $Zr_2(Fe,Ni)$ .

Presumiblemente, en ambas aleaciones existan escasos precipitados del tipo  $Zr_3Fe$ .

En el Zry-4 la temperatura a la que se forman los precipitados del tipo de  $Zr(Fe,Cr)_2$  es de  $835 \pm 5$  °C [13].

<sup>1</sup> Zry-2 (Zr-(1,2-1,7)Sn-(0,07-0,2)Fe-(0,05-0,15)Cr-(0,03-0,08)Ni)%peso  
Zry-4 (Zr-(1,2-1,7)Sn-(0,18-0,24)Fe-(0,07-0,13)Cr)%peso

### 2.2.3. Sistema binario ZrFe

Para el estudio del sistema binario ZrFe se tomará como principal fuente la revisión del diagrama de fases realizado por Arias, Granovsky y Abriata en 1993[14].

Las principales características de dicho diagrama son:

- La solución sólida terminal cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta_{Zr}$ ) en la cual el Fe tiene su máxima solubilidad de aproximadamente 6,8 % at a los 942°C.

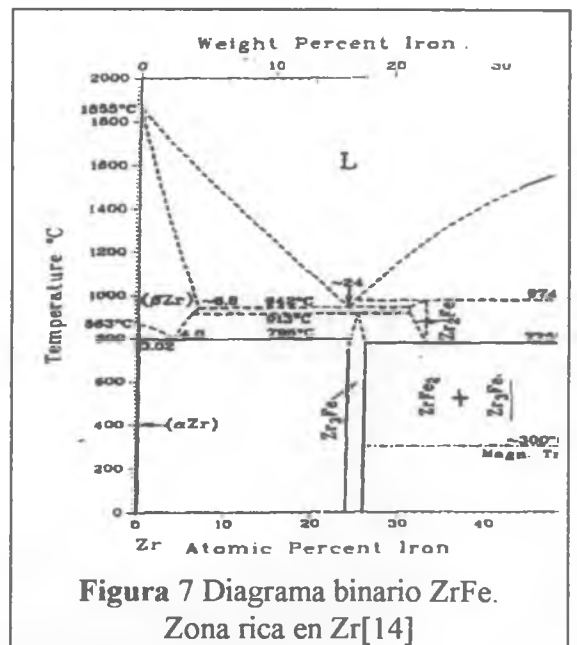
- La solución sólida terminal de estructura cristalina hexagonal compacta ( $\alpha_{Zr}$ ), con una máxima solubilidad del Fe de 0,02 % at a los 795°C.

- Las cuatro fases intermedias  $Zr_3Fe$ ,  $Zr_2Fe$ ,  $ZrFe_2$  y  $Zr_6Fe_{23}$

- La solución terminal cúbica centrada en el cuerpo de alta temperatura ( $\delta_{Fe}$ ) con máxima solubilidad de Zr del 4,5 % at a 1357°C.

- La solución sólida terminal cúbica centrada en las caras ( $\gamma_{Fe}$ ) que muestra una solubilidad máxima de 0,7 % at de Zr a 1337°C.

- La solución sólida terminal cúbica centrada en el cuerpo de baja temperatura ( $\alpha_{Fe}$ ) cuya solubilidad máxima de Zr está estimada en 0,1 % at a 925°C.



**Zona rica en Zr**

En la zona rica en Zr del diagrama de fases, se produce una reacción eutectoide ( $\beta_{Zr}$ )  $\leftrightarrow$  ( $\alpha_{Zr}$ ) + ( $Zr_3Fe$ ) a los 4,0 % at. Fe a 795°C. Las composiciones de  $\alpha_{Zr}$  y  $Zr_3Fe$  en la relación eutectoide son de 0,02 % at Fe y de 24,0 % at Fe respectivamente.

La máxima solubilidad de Fe en ( $\beta_{Zr}$ ) es de 6,8 % at de Fe a la temperatura de la reacción eutéctica de 942°C,  $L \leftrightarrow (\beta_{Zr}) + (Zr_2Fe)$ .

**Fases intermedias**

El rango de composición de la fase intermedia  $Zr_3Fe$  es de 24,0 a 26,8 % at de Fe y la temperatura de la reacción peritectoide ( $\beta_{Zr}$ ) + ( $Zr_2Fe$ )  $\leftrightarrow$  ( $Zr_3Fe$ ) es de 885°C.

El  $ZrFe_2$  es estable en el rango de composición entre 66 y 72,9 % at de Fe, funde congruentemente a la composición estequiométrica a los 1673°C y tiene una transición ferromagnética dependiente de la composición en el rango de temperatura entre 300 y 470°C. Esta es una fase de Laves con estructura C15.

Posteriormente a esta revisión Okamoto [15 ] plantea algunas diferencias entre la revisión y el trabajo por publicado por Bhanumurthy [16 ] sobre los siguientes puntos:

Reacción	Temp. [14]	Temp. [15]
Eutéctica $L \leftrightarrow \beta_{Zr} + Zr_2Fe$	942°C	948°C
Peritectoide $\beta_{Zr} + Zr_2Fe \leftrightarrow Zr_3Fe$	913°C	940°C

**Tabla 3** Diferencias entre la revisión del sistema binario ZrFe y el trabajo de Bhanumurthy.

Okamoto, además, modifica el rango en temperaturas de la fase  $Zr_2Fe$ , ubicándolo desde baja temperatura hasta  $974^\circ C$ . En la revisión de Arias la fase se ubica entre  $974^\circ C$  y  $775^\circ C$ .

### Fases de Laves

Las aleaciones formadas por metales de transición presentan dos grandes tipos de estructuras cristalográficas: las más comunes, geoméricamente compactas (GC), hexagonal compacta (hc) y cúbica centrada en las caras (cc) y la relacionada con ellas, cúbica centrada en el cuerpo (ccc); y las topológicamente compactas (TC), donde átomos particulares están rodeados por poliedros de coordinación de 12-13-14-15 o 16 caras.

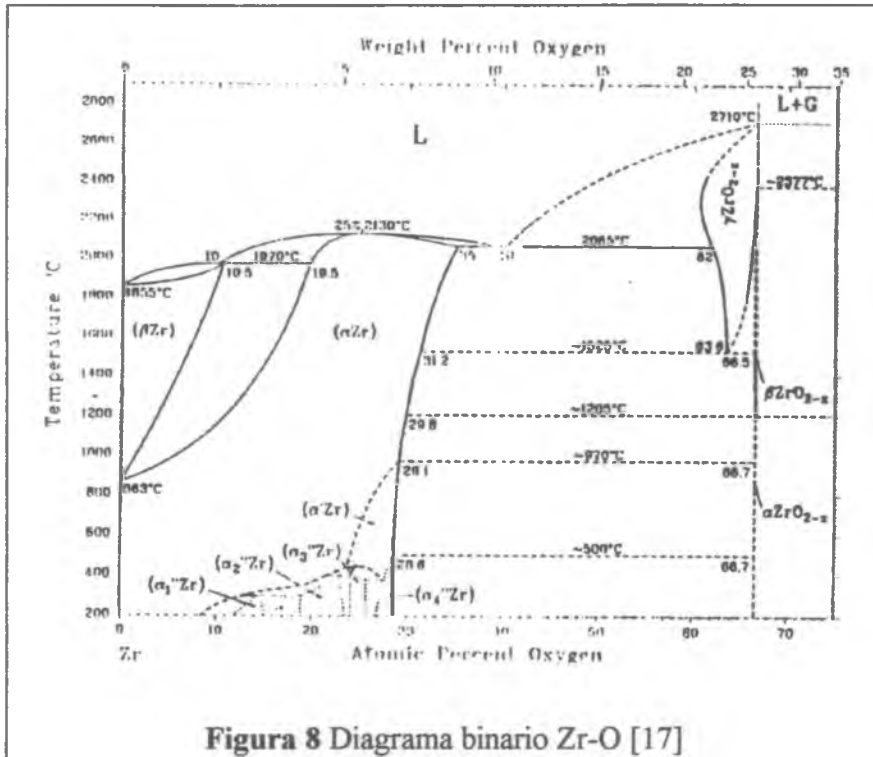
Las fases de Laves son una familia de fases TC, que involucran un gran número de intermetálicos en sistemas binarios o pseudobinarios del tipo  $AB_2$ , siendo la relación entre los radios A/B de aproximadamente 1.225, y presentan una de las tres siguientes estructuras: cúbica del tipo  $MgCu_2$  (C15), hexagonal del tipo  $MgZn_2$  (C14) o hexagonal del tipo  $MgNi_2$  (C36) (el parámetro de red c del tipo  $MgNi_2$  es el doble de el del tipo  $MgZn_2$ ).

#### 2.2.4. Sistema binario ZrO

Para el sistema binario ZrO hemos tomado la revisión realizada por Abriata y col. [17]. En la región correspondiente al estado sólido presenta:

- La solución sólida terminal bcc ( $\beta_{Zr}$ ), con una solubilidad máxima de O del 10,5 % at. a  $1970^\circ C$ .
- La reacción peritética  $L + \alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$  a  $1970^\circ C$

- La solución sólida terminal hcp ( $\alpha_{Zr}$ ), con una solubilidad máxima de O de 35 %at. a 2065°C.
- La reacción eutéctica  $L \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \gamma ZrO_{2-x}$
- Punto congruente a 25 %at. O y 2130°C



- Fases  $\alpha'_{Zr}$  y  $\alpha''_{Zr}$  variantes ordenadas de  $\alpha_{Zr}$
- El compuesto no estequiométrico  $ZrO_{2-x}$  con  $0 \leq x \leq 0,44$ . Este compuesto existe en tres formas cristalográficas:
  - \* La fase  $\alpha ZrO_{2-x}$  de baja temperatura monoclinica.
  - \* La fase  $\beta ZrO_{2-x}$  de temperatura intermedia, tetragonal
  - \* La fase  $\gamma ZrO_{2-x}$  de alta temperatura, cúbica

## **2.3. Sistemas ternarios ZrSnNb, ZrNbFe y ZrSnFe**

### **2.3.1. Ternario ZrSnNb**

En el trabajo de Ivanov y colaboradores [18] fueron identificadas las fases ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $Zr_4Sn$ ) y ( $Nb_3Sn$ ); y las reacciones de cuatro fases ( $Nb_3Sn + \beta \leftrightarrow Zr_4Sn + \beta_{Nb}$ ) y ( $Zr_4Sn + \beta \leftrightarrow \beta_{Nb} + \alpha$ ) a 650°C y 620°C respectivamente.

Ivanov y col. realizaron los cortes isotérmicos a 1050°C, 940°C, 850°C, 725°C y 500°C.

La adición de Sn en ZrNb causa estabilización de la fase  $\beta$  por el templado.

En un trabajo posterior, Korotkova[19] determinó: para regiones distintas en temperatura

a) 2469°C - 2130°C: Región de una fase de solución sólida basada en  $\beta_{Nb}$ ; una fase líquida y una región de dos fases ( $L + \beta_{Nb}$ ).

b) 2130°C - 1968°C: Como resultado de la reacción peritética ( $\beta_{Nb} + L \leftrightarrow Nb_3Sn$ ), que ocurre en el sistema binario Nb-Sn a 2130±30°C, aparece una región de tres fases ( $\beta_{Nb} + L + Nb_3Sn$ ), sumada a la región existente.

c) 1988°C - 1855°C: Una región de una fase basada en el compuesto  $Zr_5Sn_3$  y la región de dos fases ( $Zr_5Sn_3 + L$ ).

d) 1855°C - 1740°C: Una solución de región sólida- $\beta$  basada en Zr y una región  $\beta+L$  asociada se suman a las regiones existentes.

e) 1740°C - 1592°C: Dos regiones de dos fases ( $\beta_{Nb} + L$ ) y ( $\beta + L$ ) se funden en una sola región de dos fases  $\beta + L$  y una región de una fase de solución sólida  $\beta$  basada en Nb-Zr.

f) 1592°C - 1520°C: Como resultado de la reacción ( $L \leftrightarrow \beta + Zr_5Sn_3$ ) a una temperatura de 1592°C, una región de tres fases aparece en el sistema binario Zr-Sn sobre la isoterma. Esto provoca la reacción de cuatro fases ( $L + \beta \leftrightarrow Nb_3Sn + Zr_5Sn_3$ ), cuya temperatura fue evaluada en 1520±70°C.

g) 1520°C - 1327°C: Como resultado de la reacción de cuatro fases anterior. se forman dos regiones de tres fases, ( $Zr_5Sn_3 + \beta + Nb_3Sn$ ) y ( $Nb_3Sn + L + Zr_5Sn_3$ ).

h) 1327°C - 1320°C: Como resultado de la reacción ( $\beta + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$ ), se forma en el sistema binario ZrSn una región de tres fases ( $\beta + Zr_4Sn + Zr_5Sn_3$ ) a 1327°C en la sección isotérmica.

i) 1320°C - 1185°C: Una reacción de cuatro fases ( $Zr_5Sn_3 + \beta \leftrightarrow Zr_4Sn + Nb_3Sn$ ) a la temperatura de  $1185 \pm 135^\circ C$ .

j) 1185°C - 988°C: Como resultado de la reacción de cuatro fases anterior, se forman dos regiones de tres fases ( $\beta + Nb_3Sn + Zr_4Sn$ ) y ( $Zr_4Sn + Nb_3Sn + Zr_5Sn_3$ ).

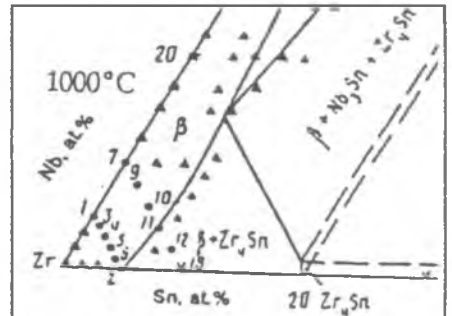


Figura 9 Detalle del corte isotérmico a 1000°C del sistema ternario ZrNbSn

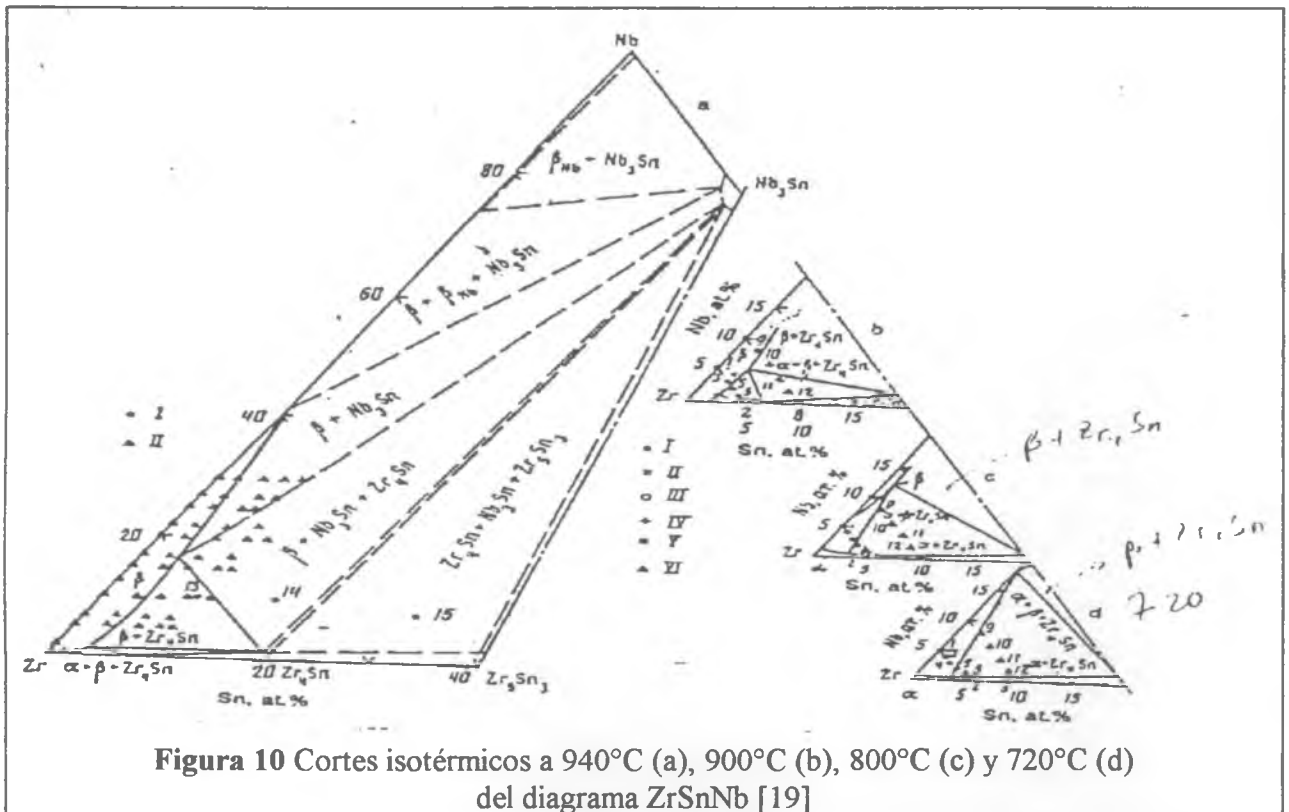


Figura 10 Cortes isotérmicos a 940°C (a), 900°C (b), 800°C (c) y 720°C (d) del diagrama ZrSnNb [19]

k) 988°C - 982°C: En el sistema binario Zr-Nb a 988°C, la región de una fase de solución sólida  $\beta$  basada en Nb-Zr pasa a una región de una fase de solución sólida basada en Nb ( $\beta_{Nb}$ ) y Zr ( $\beta$ ).

Como resultado de esta reacción ( $\beta \leftrightarrow \beta + \beta_{\text{Nb}}$ ) en el sistema binario Zr-Nb a 988°C, una región de tres fases ( $\beta + \beta_{\text{Nb}} + \text{Nb}_3\text{Sn}$ ) aparece en la sección isotérmica. Surge la posibilidad de la reacción de cuatro fases ( $\text{Nb}_3\text{Sn} + \beta \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn} + \beta_{\text{Nb}}$ )

l) 982°C - 650°C: Como resultado de la reacción ( $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \leftrightarrow \alpha$ ) en el sistema binario a 982°C, una región de tres fases ( $\alpha + \beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ ) es formada sobre la sección isotérmica.

m) 650°C - 500°C: Korotkova propone dos variantes posibles que explicarían la desaparición de la solución sólida- $\beta$  basada en Zr en el ternario Zr-Sn-Nb, y la aparición de la región  $\alpha + \beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$  entre los 650°C y los 620°C.

Entre 620°C y 500°C en la zona rica en Zr se localiza una solución sólida- $\alpha$ , y se encuentran junto a ésta dos regiones de dos fases ( $\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$ ) y ( $\alpha + \beta_{\text{Nb}}$ ).

Por otra parte, tres regiones de tres fases son localizadas en el sistema ternario a esta temperatura: ( $\alpha + \beta_{\text{Nb}} + \text{Zr}_4\text{Sn}$ ), ( $\beta_{\text{Nb}} + \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{Nb}_3\text{Sn}$ ), ( $\text{Zr}_4\text{Sn} + \text{Nb}_3\text{Sn} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ ), y las correspondientes regiones de dos fases.

Asimismo, Korotkova ha presentado cortes isotérmicos a 1000°C, 940°C, 900°C, 800°C, y 720°C (Figura 9 y Figura 10).

### Precipitados en Zirio

Markelov y col.[20] estudiaron en 1994 la microestructura y la composición de las fases en aleaciones del tipo Zr-(1,17-1,36%p)Sn-(0,97-1,10%p)Nb-(0,20-0,46%p)Fe. En dicho trabajo identificaron precipitados de  $\text{ZrFe}_3$  de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  y  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  de

aproximadamente 0,10  $\mu\text{m}$ . Los valores de distancias interplanares de la fase  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  reportados por Markelov coinciden con los correspondientes a la fase  $(\text{ZrNb})\text{Fe}_2$

### 2.3.2. Ternario ZrNbFe

El sistema ternario ZrNbFe fue estudiado por Korotkova y Alekseeva [21 ][22 ]. En uno de los trabajos estudiaron el rango de temperaturas de 1600°C a 850°C y en el otro el rango estudiado fue de 500°C a 800°C.

Dividen el sistema ternario por medio del pseudo binario  $\text{ZrFe}_2\text{-NbFe}_2$  en dos zonas autónomas

a) Zr - Nb -  $\text{NbFe}_2$  -  $\text{ZrFe}_2$

b)  $\text{NbFe}_2$  - Fe -  $\text{ZrFe}_2$

Korotkova y Alekseeva solo estudian la zona a); realizan los cortes isotérmicos a 500°C, 650°C, 700°C, 800°C, 900°C, 945°C, 1200°C y la proyección de la superficie del liquidus.

En la zona rica en Zr: observan una fase ternaria (T) formada por Zr y entre un 8 y un 10 % at. de Nb y entre un 36 y un 38 %at. de Fe. Proponen una serie de reacciones y de temperaturas de formación de la misma.

En la región de 95 % at. de Zr funden 6 muestras e identifican:

Fe %at.	Nb % at.	100hr./800°C	450hr./700°C	1000hr./500°C
0	5	$\alpha_{\text{Zr}}, \beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}$
5	0	$\alpha_{\text{Zr}}, \beta_{\text{Zr}}, \text{Zr}_3\text{Fe}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \text{Zr}_3\text{Fe}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \text{Zr}_3\text{Fe}$
4	1	$\beta_{\text{Zr}}, \text{Zr}_3\text{Fe}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \text{T}$
3	2	$\beta_{\text{Zr}}, \text{Zr}_3\text{Fe}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \text{T}$
2	3	$\beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \text{T}$
1	4	$\beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}, \beta_{\text{Zr}}$	$\alpha_{\text{Zr}}$

Asimismo, proponen como posibles las siguientes reacciones para la formación de la fase T:



### 2.3.3. Ternario ZrSnFe

El último trabajo sobre la esquina rica en Zr del sistema ternario ZrSnFe fue realizado por Korotkova [23 ], anteriormente se realizaron dos trabajos: en 1960 Tanner y Levinson [24 ] y en 1968 Kudryavtsev[25 ].

Una fase ternaria  $\theta$  es identificada conteniendo 19,1 %at. de Sn y un 11,6-13,1 %at. de Fe, en concordancia con los resultados de Tanner, este último determinó las distancias interplanares de dicha fase, las cuales fueron corroboradas por este último trabajo.

Asimismo, construye la sección politérmica conteniendo 90% at. de Zr.(Figura 11)

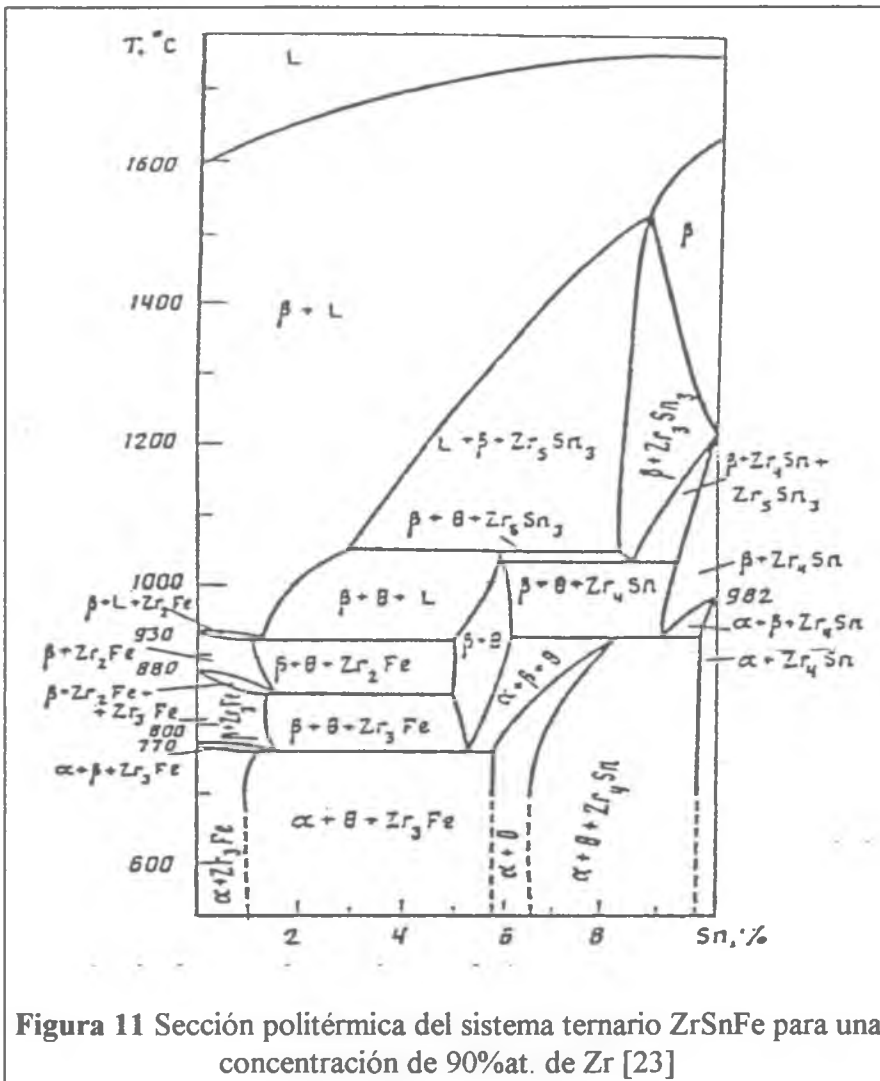


Figura 11 Sección politérmica del sistema ternario ZrSnFe para una concentración de 90%at. de Zr [23]

#### 2.4. Efecto de intersticiales

Casi todos los metales de la tabla periódica, con la excepción de los nobles y los metales del grupo del platino, tienen una gran afinidad por las impurezas gaseosas conteniendo uno o más de los elementos en forma intersticial (oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrógeno). Para evitar la presencia de estos elementos intersticiales, es necesario tomar precauciones excepcionales durante la preparación y el manipuleo de los materiales.

Los efectos de impurezas intersticiales sobre el equilibrio de fases de aleaciones se manifiestan de diferentes formas. Una pequeña cantidad de dicha impureza puede provocar efectos

drásticos sobre la posición de un límite de fases de un diagrama de equilibrio o sobre la estabilidad de una fase.

Un ejemplo de desestabilización de una fase que se encuentra en la literatura es el del diagrama de fases del Zr-Sn. Como se muestra en la Figura 12, el diagrama propuesto por Carlson y col. [26] difiere del propuesto por McPherson y col. [27] primordialmente por la ausencia de la fase  $Zr_4Sn$ . Estudios posteriores revelaron que el carbono fue el principal culpable, ya que dichos autores fundieron las muestras de Zr-Sn+ en crisoles de grafito. Posteriormente se mostró que la presencia de un pequeña cantidad de carbono (0,37 % at) inhibe la formación del compuesto peritectoide  $Zr_4Sn$ [28].

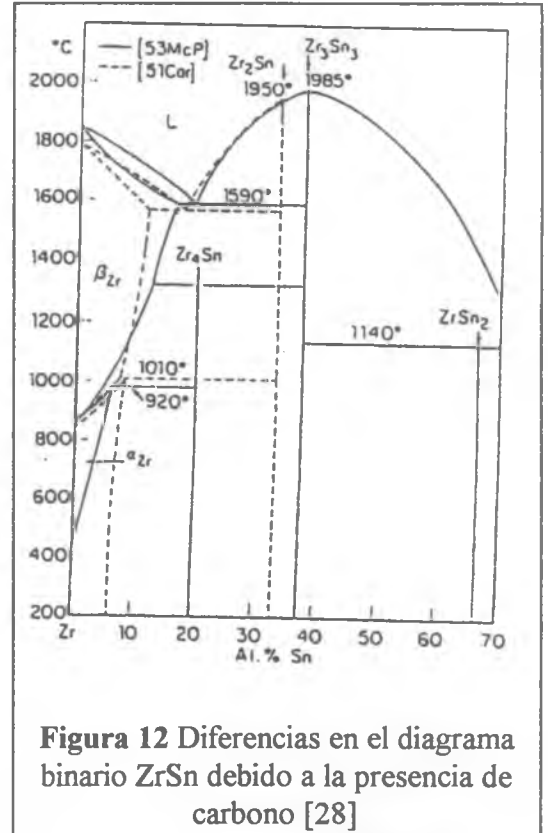


Figura 12 Diferencias en el diagrama binario ZrSn debido a la presencia de carbono [28]

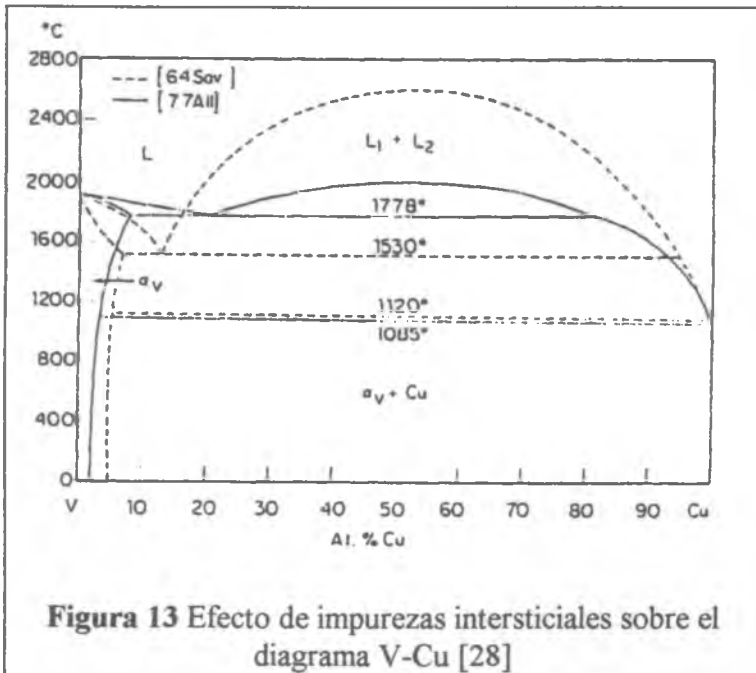


Figura 13 Efecto de impurezas intersticiales sobre el diagrama V-Cu [28]

Otro ejemplo que podemos encontrar en la literatura es el del diagrama de fases del Cu-V. Este es un caso claro donde una pequeña contaminación altera significativamente la relación de equilibrio entre fases. La desigualdad entre los dos diagramas mostrados en la Figura 13 es debida a la diferencia en la pureza original del

Vanadio. Se puede ver que la presencia de 1 % at intersticial en V causa un incremento de 600°C en la

temperatura crítica de fusión en la fase líquida, una disminución de aproximadamente 250°C en la temperatura de la reacción monotectoide y una duplicación de la solubilidad del Cu en V [29].

Asimismo, se puede observar, en los correspondientes diagramas de fase (ZrO y ZrN) (Figura 8 y Figura 15), que el oxígeno y el nitrógeno estabilizan la fase ( $\alpha$ Zr) respecto de la fase ( $\beta$ Zr). En ambos casos, la temperatura de la transformación ( $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ ) se modifica mucho más con el contenido de O

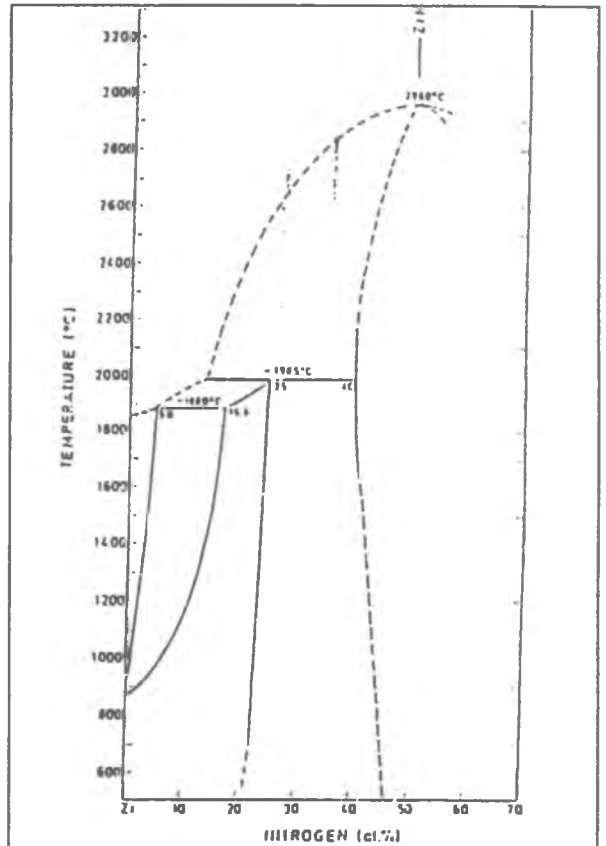


Figura 15 Diagrama de fases del sistema Zr-N [10]

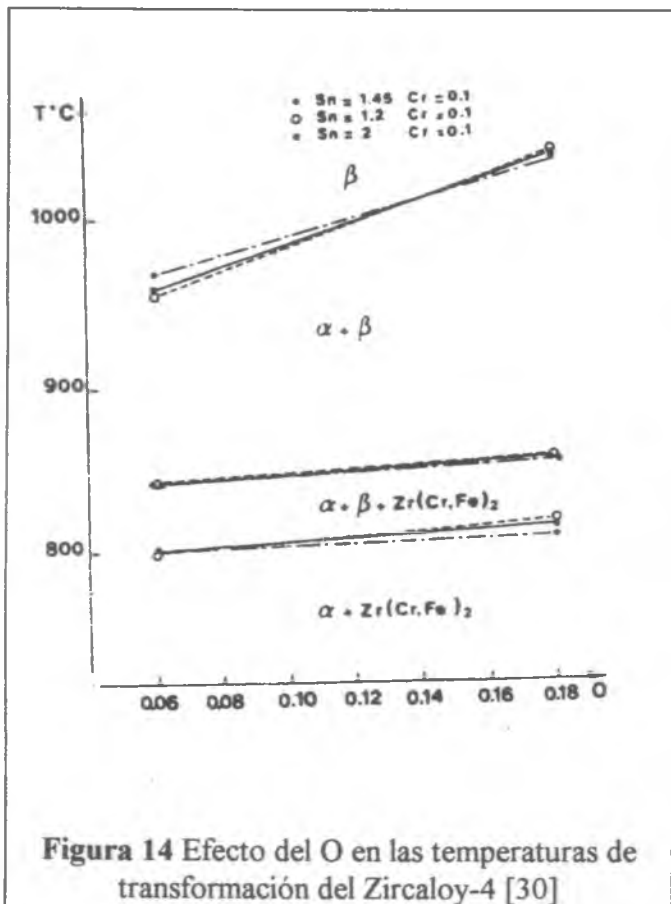


Figura 14 Efecto del O en las temperaturas de transformación del Zircaloy-4 [30]

ó N que la de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Asimismo, Miquet y col.[30] al estudiar los efectos del O en las temperaturas de transformación del Zircaloy-4 (Figura 14) observan el mismo comportamiento.

**Capítulo 3 Técnicas experimentales.**

**3.1. Material utilizado.**

Se fundieron 6 aleaciones. Se utilizaron diversos materiales de partida, dos tipos de circonios (Zr-1 y Zr-2) de distinta pureza, hierro de 99.95% de pureza y 4 aleaciones, utilizadas como "ligas madres" (Tabla 4)

	Zr		Nb		Sn		Fe		O	
	%at.	%p	%at.	%p	%at.	%p	%at.	%p	%at.	%p
Zr <sub>1</sub>	99.8%						0.08%	0.05%	0.57%	0.10%
Zr-1,5Sn	Dif.				1.23%	1.60%	0.07%	0.04%	0.74%	0.13%
Zr-3Nb-1Sn	Dif.		3.04%	3.10%	0.77%	1.00%	0.10%	0.06%	0.57%	0.10%
Fe							99.95%	99.95%		
Zr-18,6Sn	Dif.				20.00%	18.60%				0.02%
Zr-20Nb	Dif.			20.29%						
Zr <sub>2</sub>	99.95%						0.02%	0.01%	0.06%	0.01%

**Tabla 4** Composición química del material de partida en % atómico (%at.) y en % en peso (%p).

Las aleaciones fueron fundidas en horno de arco, con electrodo de tungsteno no consumible, en crisol de cobre refrigerado y atmósfera controlada de argón de alta pureza (99,9995 %). El Circonio de mejor pureza (Zr-2) es el material utilizado para fundir las muestras con bajo contenido de oxígeno. En la Tabla 5 podemos ver la composición química final de las muestras.

Aleación*	Nb		Sn		Fe		O	
	%p.	%at.	%p.	%at.	%p.	%at.	%p.	%at.
Zr-1Nb-0,2Sn-0,1Fe (bajo O)	1,0	1,0	0,2	0,1	0,1	0,2	0,01	0,06
Zr-1Nb-0,2Sn-0,4Fe (bajo O)	1,0	1,0	0,2	0,1	0,4	0,7	0,01	0,06
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (bajo O)	1,0	1,0	1,0	0,8	0,1	0,2	0,01	0,05
Zr-1Nb-1Sn-0,4Fe (bajo O)	1,0	1,0	1,1	0,8	0,4	0,6	0,01	0,05
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (alto O)	1,0	1,0	1,0	0,8	0,1	0,2	0,1	0,64
Zr-1Nb-1Sn-0,4Fe (alto O)	1,0	1,0	1,0	0,8	0,4	0,7	0,1	0,64

**Tabla 5** Composición química de las aleaciones utilizadas en % atómico(%at.) y en % en peso (%p).

\*Zr por diferencia.

A partir de este punto identificaremos las muestras por medio de su composición en

% at. como se detalla en la siguiente Tabla 6.

Nombre comercial	Nombre en % at.
Zr-1Nb-0,2Sn-0,1Fe (bajo O)	Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O
Zr-1Nb-0,2Sn-0,4Fe (bajo O)	Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (bajo O)	Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O
Zr-1Nb-1Sn-0,4Fe (bajo O)	Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (alto O)	Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O
Zr-1Nb-1Sn-0,4Fe (alto O)	Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O

**Tabla 6** Nomenclatura utilizada en el presente trabajo

A pesar de que la presión parcial de  $O_2$  a la cual trabajamos es superior a la necesaria para la formación de  $ZrO_2$ , en todos los casos, en las condiciones experimentales en las cuales se trabajó, la disponibilidad del mismo fue insuficiente para la formación de cantidades significativas de  $ZrO_2$ .

### **3.2. Fundición de las muestras**

Para la fundición se rediseñó y armó un horno de arco, de electrodo de tungsteno, con crisol de cobre refrigerado y atmósfera controlada (ver Apéndice horno de arco)(Foto 1, Foto 2)

Con el objeto de remover posibles contaminaciones superficiales el material utilizado para la fundición fue decapado con una solución de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua, en la relación de 5:45:50. Posteriormente el material se lavó con éter y finalmente se lo pesó.

Antes de cada fundición se sometió al recinto del horno, en el cual se había depositado el material, a sucesivas etapas de vacío (80 Pa.) y purgas de Argón (99,999%), para dejar finalmente al sistema con una sobrepresión de Argón (1,3 por presión atmosférica). En primer lugar se fundió una viruta de Zr-Ti que actúa como “tomador” del oxígeno que puede quedar en el sistema, fundiéndose cada aleación cuatro veces, dando vuelta la muestra luego de cada fundición.



Foto 1 Vista general del horno de arco

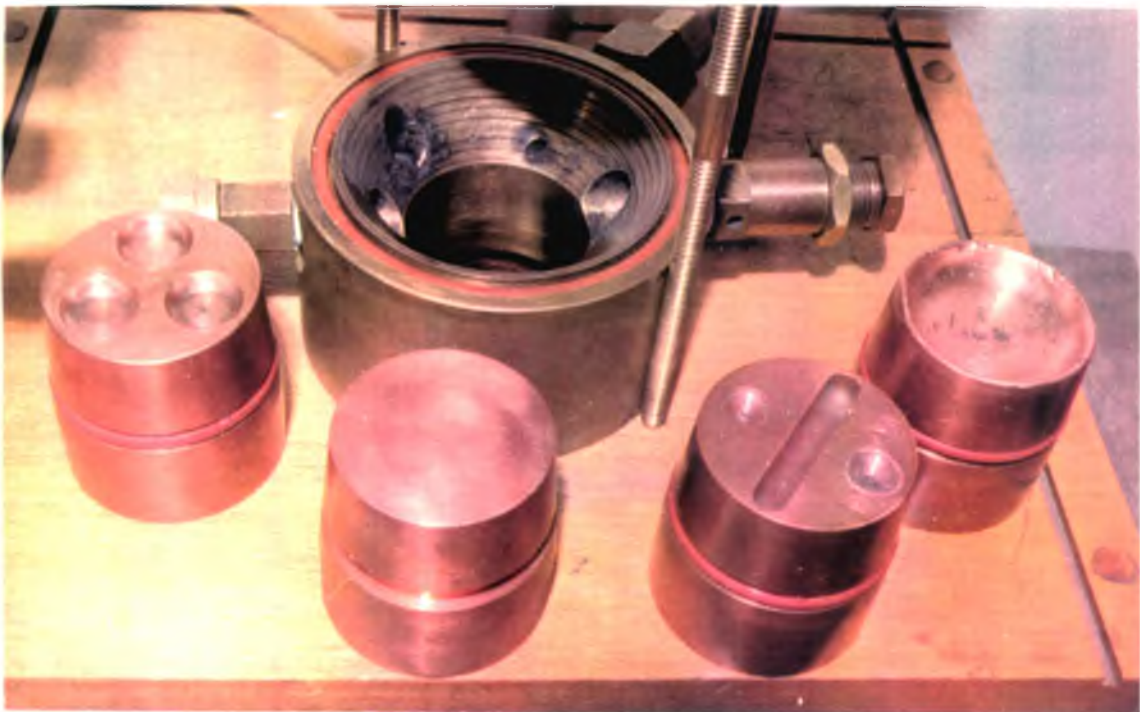


Foto 2 Detalle de los crisoles y de la cámara del horno de arco

### **3.3. Preparación del material.**

#### **3.3.1. Tratamientos térmicos**

Las probetas destinadas a tratamientos térmicos, luego de haberlas laminado, fueron decapadas con una solución de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua, en la relación 5:45:50, con el fin de remover posibles contaminaciones. Luego fueron desengrasadas con éter y enjuagadas con agua destilada.

Posteriormente, se las envolvió en hojas de tantalio para evitar reacciones con los tubos de vidrio de sílice. El tantalio se limpió con éter caliente.

Finalmente, se colocaron los paquetes dentro de tubos de vidrio de sílice, que fueron previamente limpiados con una solución sulfocrómica, lavados con agua destilada y secados a 200°C. . Se hizo vacío mejor que  $10^{-4}$ Pa. dentro de los mismos y se purgó con argón de alta pureza. Por último, se selló el tubo manteniendo una presión de argón en su interior, tal que a la temperatura del tratamiento térmico la presión sea ligeramente superior a la atmosférica.

Se utilizaron hornos eléctricos y las temperaturas se midieron con termocuplas calibradas de Pt-Pt10%Rh.

#### **3.3.2. Microanálisis cuantitativo**

Para el microanálisis cuantitativo las muestras fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio al agua de distintas mallas (220 hasta 600). Luego se las atacó químicamente con una solución de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua, en la relación 5:45:50. Se buscó que el ataque

químico fuera leve para que la superficie fuera lo más plana posible y no alterar las mediciones por diferencia de altura relativa entre las distintas fases, pero si poder individualizar correctamente las distintas estructuras.

Las muestras pulidas y atacadas fueron también metalizadas con oro, salvo la franja a ser medida.

### **3.3.3. Microscopía electrónica de Barrido**

Para la microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras pulidas y atacadas, de la misma forma que en el punto 3.3.2 fueron completamente metalizadas con oro. En éste caso se busco que el ataque químico revelara completamente la microestructura.

### **3.3.4. Difracción de Rayos X.**

Para la difracción de rayos X se usaron muestras masivas, las que fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio al agua de mallas desde 220 hasta 1200.

### **3.3.5. Variación de la resistividad con la temperatura**

Se cortaron rodajas de los botones de fundición para ser laminados en frío y se avanzó en la laminación hasta que las probetas presentaron fisuras. Se eliminaron en forma manual las fisuras y se prepararon las muestras como indica el punto 3.3.1. Se trataron térmicamente durante 24 horas a 750°C

con el objeto de recuperar la ductilidad del material y continuar la laminación. Se repitió esta secuencia hasta que se logró un espesor de aproximadamente 0,2mm.

### 3.4. Tratamientos térmicos.

Se realizaron tres tratamientos térmicos: 850°C (760 hs); 800°C (710 hs); y 600°C (720 hs.) respectivamente. En todos los casos primero se homogeneizó la muestra a 1050°C (fase  $\beta$ ), y se templó a la temperatura correspondiente a cada recocido. Las muestras fueron enfriadas en agua sin rotura del tubo de vidrio de sílice.

Nro.	Aleación	600°C (720hs.)	800°C (710hs.)	850°C (760hs.)
1	Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	Si	Si	Si
2	Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	Si	Si	Si
3	Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	No	Si	Si
4	Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	No	Si	Si
5	Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	Si	Si	Si
6	Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	Si	Si	Si

Tabla 7 Tratamientos térmicos

### 3.5. Metalografía electrónica de barrido.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB): marca Phillips, modelo PSEM-500, con aumentos desde 12x hasta 80000x.

### **3.6. Microanálisis cuantitativo.**

Para el microanálisis cuantitativo se utilizó un equipo marca CAMECA modelo SX50 con patrones de composición 100% de Zr, Nb, Sn y Fe; y un software de calibración de patrones, declaración de condiciones analíticas y corrección de análisis cuantitativo, marca CAMECA.

### **3.7. Difracción de Rayos X.**

Se utilizó un equipo de difracción de Rayos X marca Phillips, modelo PW3H0, con un ánodo de Cu con monocromador. Se identificaron las fases presentes por medio de la comparación de los valores  $d_{hkl}$  medidos, con los correspondientes en tablas.

### **3.8. Medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.**

Con el objeto de determinar las temperaturas de transformación entre la fase de baja temperatura hcp ( $\alpha$ ) y la fase de alta temperatura bcc ( $\beta$ ) se realizaron experiencias de medición de la variación de la resistividad eléctrica vs la temperatura.

Se modificó y reacondicionó un equipo ya existente. Como se detalla en el “Apéndice variación de la resistividad eléctrica” se cambió el sistema de cuatro puntas y la termocupla calibrada de Pt-Pt10%Rh. El equipo de vacío presentaba importantes pérdidas de vacío, las que fueron solucionadas. Se desarrolló, programó e instaló un sistema de adquisición de datos por computadora. Se fabricó un horno que pudiera trabajar hasta 1200°C y de tamaño adecuado al sistema de medición de resistividad eléctrica (Foto 3).

Para la medición de la resistividad eléctrica es conveniente preparar muestras en forma de cintas de aproximadamente 30x3x0,2mm, las que se obtuvieron por medio de laminaciones y tratamientos térmicos intermedios descritos en 3.3.5.

Las probetas laminadas fueron pulidas con papel

abrasivo de carburo de silicio al agua de malla de 220 y desengrasadas con éter caliente. Luego fueron soldadas a cuatro conductores (alambres de Zr-1Nb) con una soldadora de punto. Los alambres fueron limados y limpiados convenientemente en la zona de la soldadura para garantizar un buen contacto eléctrico. Los alambres conductores (de Zr-1Nb) fueron aislados con vainas cerámicas y conectados en el extremo opuesto a cuatro pasantes de una brida que sella el dispositivo de vacío (Figura 16).

Es importante tener en cuenta que los alambres exteriores conducen la corriente eléctrica y que la señal de tensión (proporcional a la resistencia) se mide en los dos interiores.

El conjunto de los alambres y la muestra junto a la termocupla de Pt-Pt10%Rh, fueron

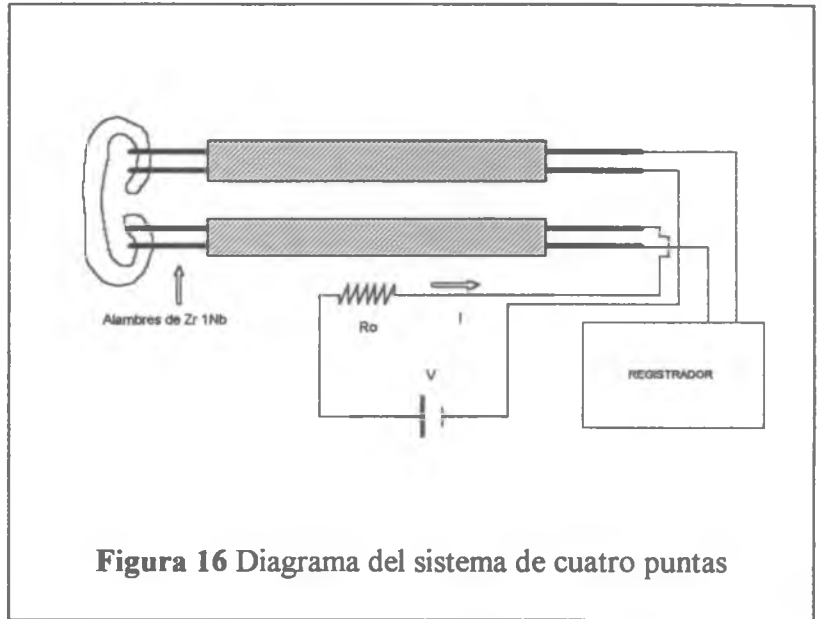


Figura 16 Diagrama del sistema de cuatro puntas

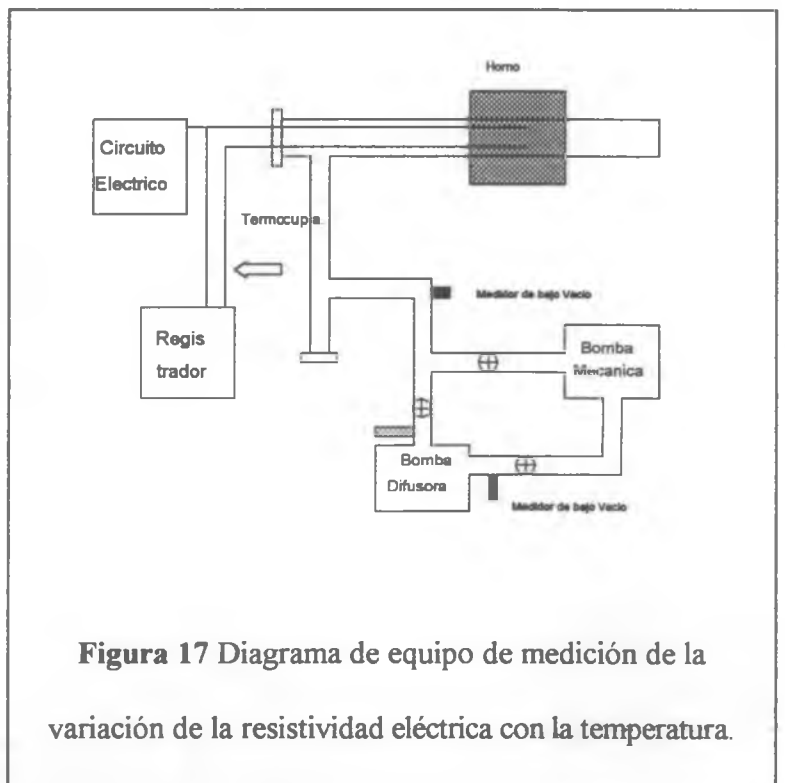


Figura 17 Diagrama de equipo de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

colocados dentro de un tubo de vidrio de sílice que se hallaba conectado a un equipo de alto vacío, marca Veeco modelo VS-9, con el cual se alcanzó vacíos de  $10^{-4}$  Pa. (Figura 17).

Al introducir el sistema (muestra más termocupla) en el tubo de vidrio de sílice se tuvo especial cuidado en: a) que ninguna parte de la muestra toque el tubo, para evitar reacciones de las aleaciones de Zr con el vidrio de sílice; b) que la termocupla esté colocada en la misma isoterma que la muestra.

Luego de hacer vacío en el conjunto, se lo colocó dentro del horno y se elevó la temperatura a  $3^{\circ}/\text{min.}$ , por medio de un programador Yamatake-Honeywel DCP-200.

Para las mediciones de resistividad eléctrica se utilizaron una fuente de tensión, marca Kepco, y una resistencia patrón, marca Ruhstrat, colocada en serie con la muestra. La resistencia utilizada fue de 80 Ohms, tres órdenes de magnitud mayor que la de las muestras, con el fin de asegurar que circulara una corriente prácticamente constante. Se midió la variación de la caída de tensión en la probeta, la cual es proporcional a la variación de la resistencia eléctrica.

Las señales de temperatura y de caída de tensión fueron registradas por medio de un programa de adquisición de datos desarrollado especialmente y al mismo tiempo en un registrador marca Honeywell, modelo DPR 100.

Se graficaron las curvas de resistividad versus temperatura. Los valores de resistividad de las fases  $\alpha\text{Zr}$  y  $\beta\text{Zr}$  son muy diferentes, por lo cual el análisis de los gráficos permitió determinar las temperaturas de transformación ( $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ ) y ( $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ ).

Las temperaturas de transformación fueron determinadas interpolando un polinomio de tercer orden y calculando el punto en el cual la derivada es cero.

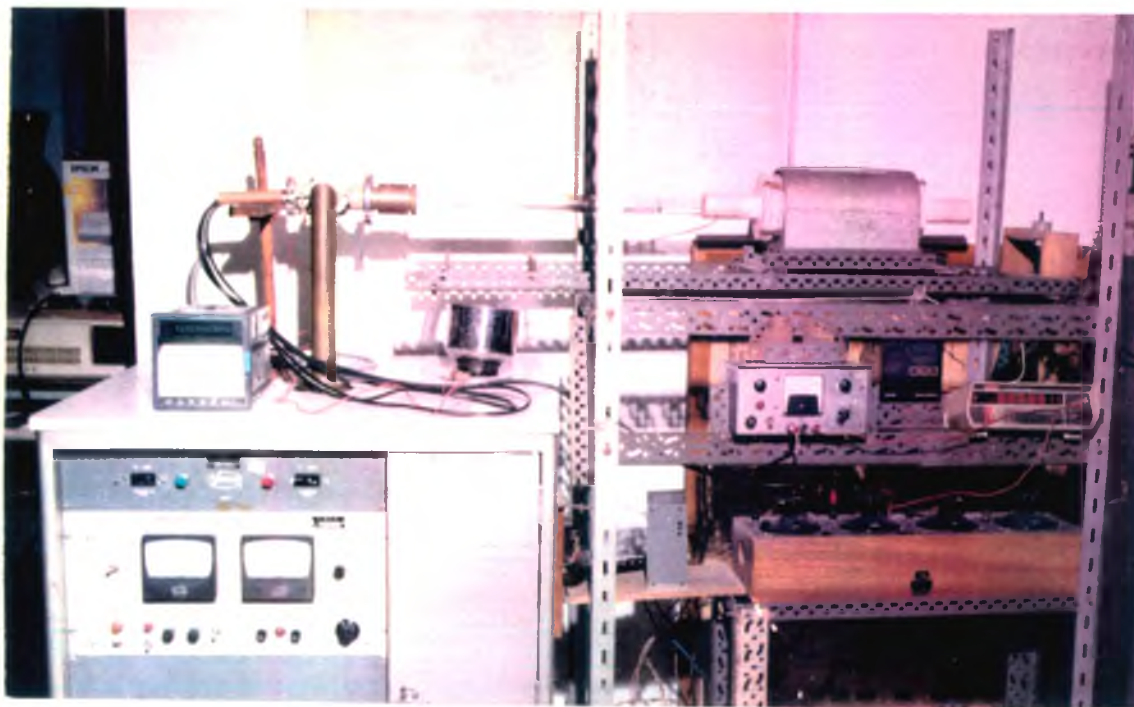


Foto 3 Vista general del equipo de resistividad

**Capítulo 4 Resultados Experimentales**

**4.1. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura**

Por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura se midieron las temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ .

En la Tabla 8 presentamos los resultados elegidos del presente trabajo así como los resultados medidos por Danón y Arias "D"[31 ][32 ] y por Canay y Arias "C"[33 ][34 ], vinculados a aleaciones de ZrNbSn con composiciones cercanas al Zirlo y distinto tenor de impurezas.

	$\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$	$\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$	Referencia
Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	748°C	907°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	724°C	892°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	735°C	905°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	712°C	917°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	741°C	973°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	712°C	961°C	Presente trabajo
Zr 1Nb ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	776°C	948°C	"C"
Zr 2,5Nb ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	700°C	920°C	"C"
Zr 1,3Nb 0,6Sn 0,3(Fe+Cr)	705°C	980°C	"C"
Zr 1Nb 0,7Sn 0,4(Fe+Cr)	707°C	975°C	"C"
Zr 2,4Nb 3,1Sn ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	568°C	980°C	"D"
Zr 3Nb 0,8Sn ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	670°C	910°C	"D"
Zr 1Nb 1,6Sn ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	730°C	1000°C	"D"

**Tabla 8** Temperaturas de transformación aceptadas en el presente trabajo

A continuación discutiremos las mediciones realizadas en cada aleación

**Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O**

En la Tabla 9, la Figura 18 y la Figura 19 podemos ver los resultados obtenidos para esta aleación.

Se realizaron dos experiencias con la misma muestra con el objeto de cuantificar la influencia de la incorporación (inevitable) de oxígeno durante la experiencia. Si bien no se midió el contenido de O incorporado, por trabajos anteriores se sabe que en las condiciones de funcionamiento del equipo se incorpora alrededor de 1500 ppm at. de oxígeno por experiencia.

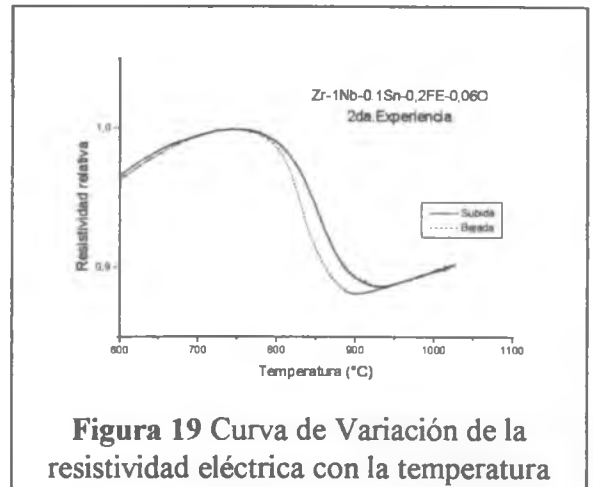
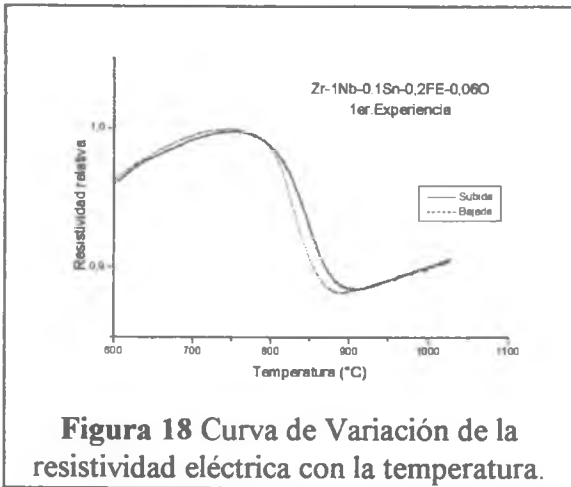
La temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  se determinó tomando los promedios de los valores medios en subidas y bajadas.

Como temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  se decidió tomar la correspondiente a la primer subida donde la incorporación de oxígeno es menor, en este punto debemos recordar que el oxígeno modifica en forma importante esta temperatura de transformación (**Figura 14**).

<b>Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O</b>	$\alpha / \alpha + \beta$	$\alpha + \beta / \beta$
1er.Exp.Subida	750°C	907°C
1er.Exp.Bajada	746°C	888°C
2da.Exp.Subida	748°C	931°C
2da.Exp.Bajada	747°C	904°C

**Tabla 9** Temperaturas de transformación de la muestra Zr-1Nb-0,2Sn-0,4Fe (bajo contenido de oxígeno) medida por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Los valores de temperaturas de transformación medidos por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura tienen un error de  $\pm 5^\circ\text{C}$



**Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O**

Se realizaron dos series de mediciones en forma independiente (Tabla 10, Figura 20, Figura 21, Figura 22 y Figura 23)

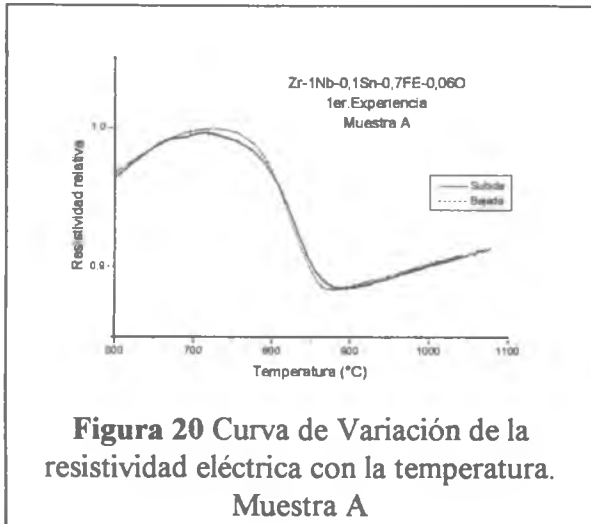
<b>Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O</b>	$\alpha / \alpha + \beta$	$\alpha + \beta / \beta$
<b>Muestra A</b>		
1er. Exp. Subida	713°C	892°C
1er. Exp. Bajada	725°C	878°C
2da. Exp. Subida	724°C	922°C
2da. Exp. Bajada	725°C	890°C
<b>Muestra B</b>		
2da. Exp. Subida	718°C	918°C
2da. Exp. Bajada	725°C	893°C
3er. Exp. Subida	722°C	929°C
3er. Exp. Bajada	726°C	903°C

**Tabla 10** Temperaturas de transformación de la muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O medida por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Se repitió la medición con dos muestras de la misma aleación.

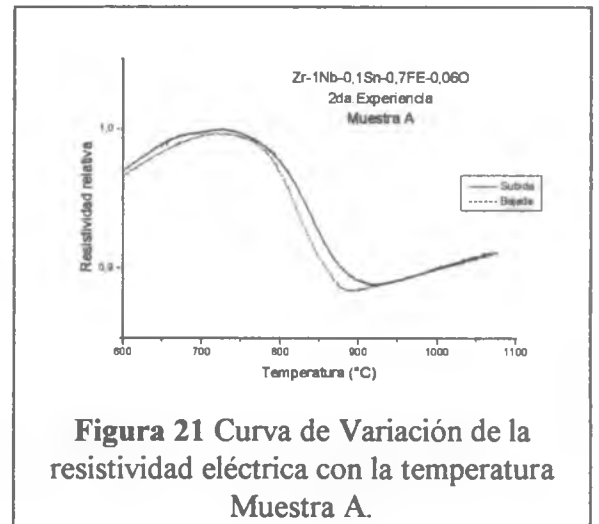
En la muestra B no pudo registrarse la 1er. subida y bajada de temperatura.

Como temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  se tomó el valor medio de subidas y bajadas en temperatura. No se tuvo en cuenta la 1er. subida de la muestra A, cuyo valor se aparta del

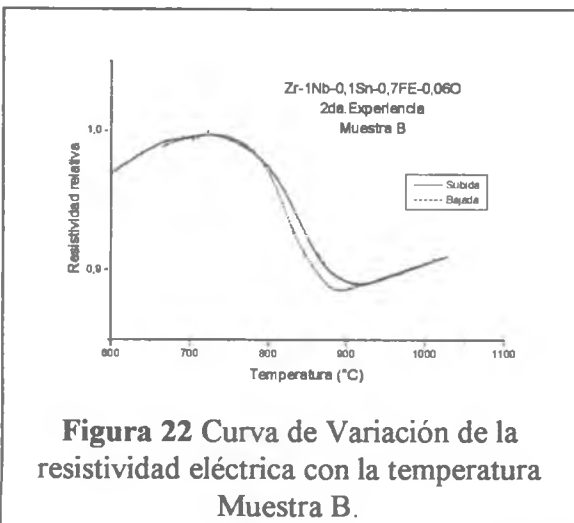
promedio medido (724°C). Este apartamiento refleja el hecho de que las cintas utilizadas para medir la variación de la resistividad eléctrica vs. temperatura no fueron homogeneizadas en fase  $\beta$  luego de la última laminación, para minimizar la incorporación de oxígeno. Asimismo, debemos notar que este



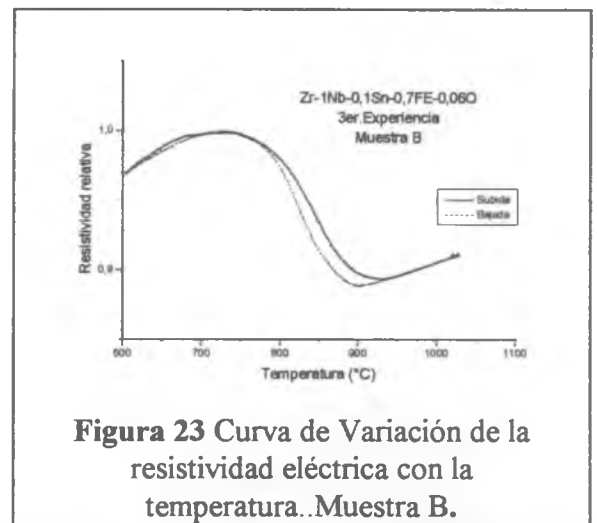
**Figura 20** Curva de Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Muestra A



**Figura 21** Curva de Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura Muestra A.



**Figura 22** Curva de Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura Muestra B.



**Figura 23** Curva de Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Muestra B.

apartamiento no se refleja de igual manera en los distintos materiales ya que las laminaciones (defectos acumulados en el material) fueron distintas en cada caso.

Como temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  se tomó la 1er. subida de la muestra A.

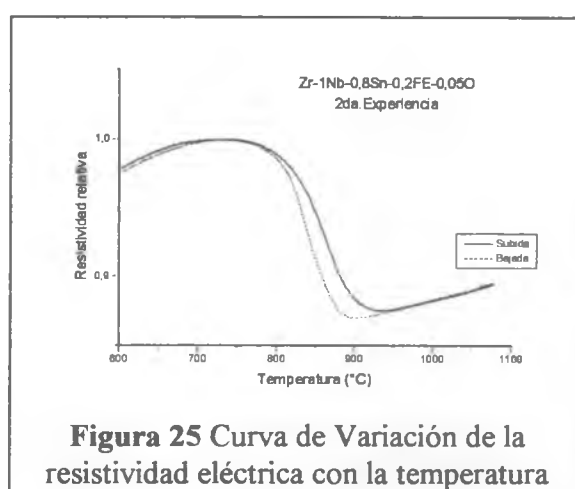
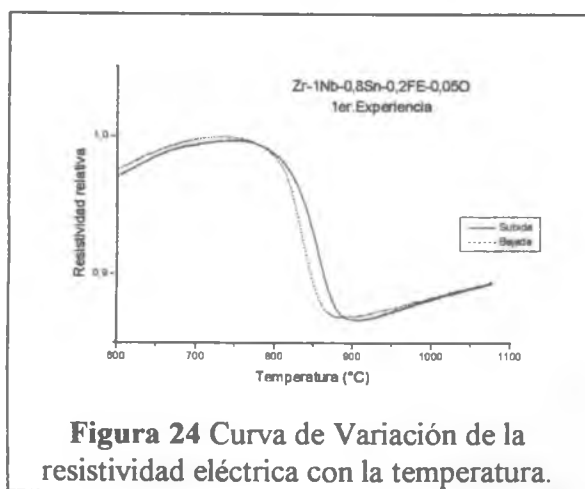
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O

En la Tabla 11 podemos ver los resultados obtenidos para esta aleación.(Figura 24 y Figura 25)

Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	$\alpha / \alpha + \beta$	$\alpha + \beta / \beta$
1er.Exp.Subida	747°C	905°C
1er.Exp.Bajada	736°C	888°C
2da.Exp.Subida	736°C	935°C
2da.Exp.Bajada	734°C	905°C

**Tabla 11** Temperaturas de transformación de la muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O medida por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

Como temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  se tomó el valor medio de subidas y bajadas. No se tuvo en cuenta la 1er. subida, cuyo valor se aparta, en este caso por exceso, del promedio medido (735°C).



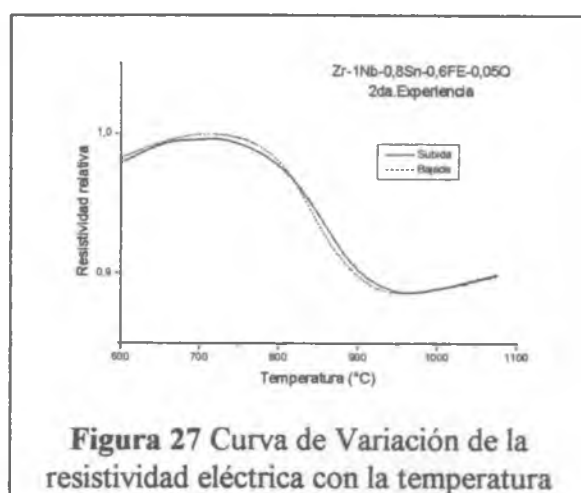
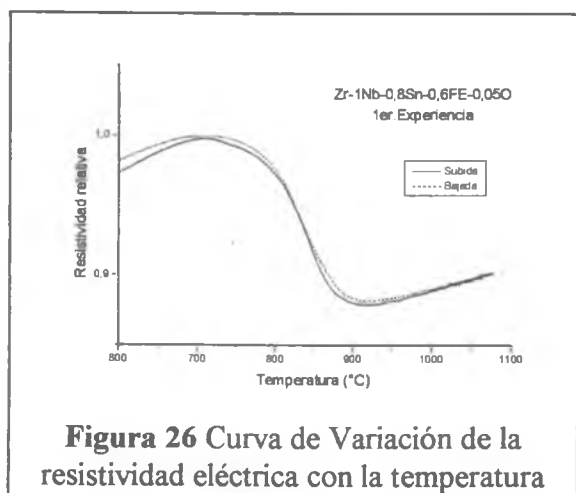
Como temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  se tomó la correspondiente a la primer subida.

**Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O**

En la Tabla 12 podemos ver los resultados obtenidos para esta aleación.(Figura 26 y Figura 27)

<b>Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O</b>	$\alpha / \alpha + \beta$	$\alpha + \beta / \beta$
1er.Exp.Subida	709°C	917°C
1er.Exp.Bajada	710°C	919°C
2da.Exp.Subida	715°C	966°C
2da.Exp.Bajada	712°C	957°C

**Tabla 12** Temperaturas de transformación de la muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O medida por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.



Para la temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  se tomó el valor medio de subidas y bajadas.

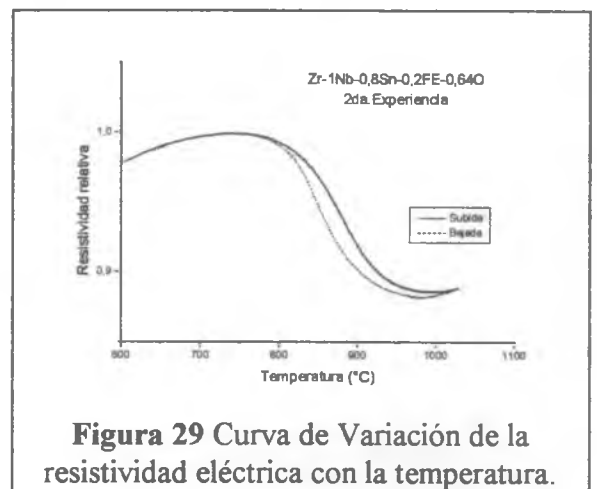
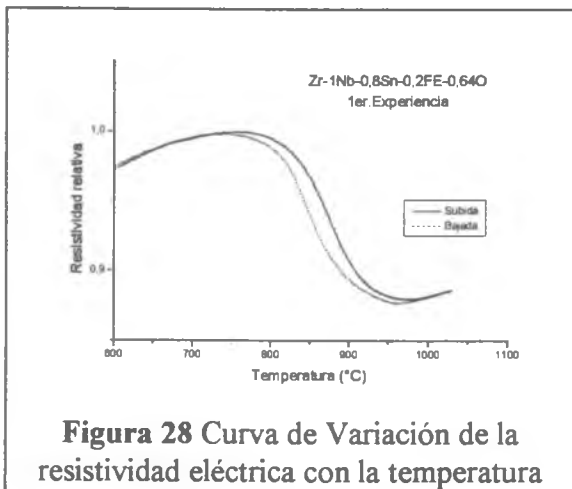
Para la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  se tomó la correspondiente a la primer subida.

**Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O**

En la Tabla 13 podemos ver los resultados obtenidos para esta aleación. (Figura 28 y Figura 29)

<b>Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O</b>	$\alpha / \alpha + \beta$	$\alpha + \beta / \beta$
1er.Exp.Subida	758°C	973°C
1er.Exp.Bajada	739°C	962°C
2da.Exp.Subida	744°C	994°C
2da.Exp.Bajada	739°C	981°C

**Tabla 13** Temperaturas de transformación de la muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O medida por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.



Como temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  se tomó el valor medio de subidas y bajadas. Se descartó el valor correspondiente a la 1er. subida con el mismo razonamiento que en los otros casos.

Como temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  se tomó la 1er. subida.

**Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O**

Se realizaron dos series de mediciones en forma independiente (Tabla 14, Figura 30, Figura 31, Figura 32 y Figura 33)

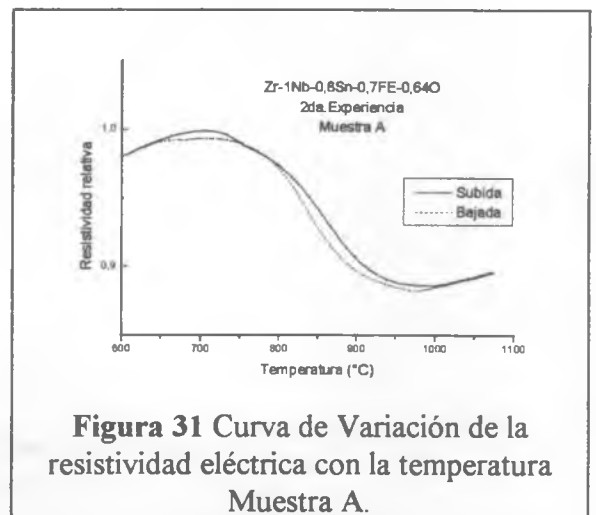
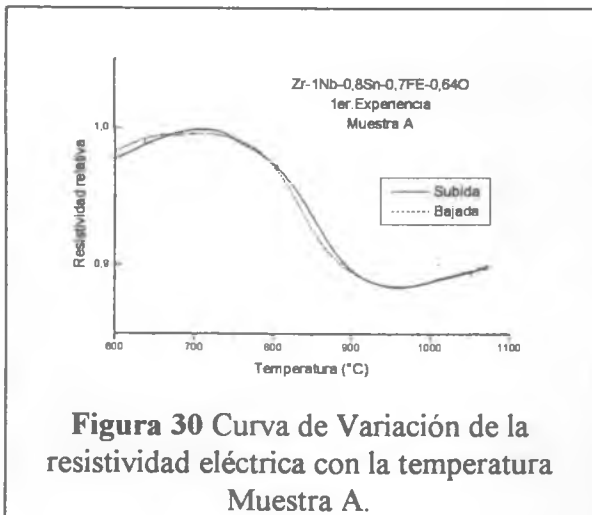
<b>Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O</b>	$\alpha / \alpha + \beta$	$\alpha + \beta / \beta$
<b>MUESTRA A</b>		
1er.Exp.Subida	710	961
1er.Exp.Bajada	708	958
2da.Exp.Subida	706	988
2da.Exp.Bajada	707	975
<b>MUESTRA B</b>		
2da.Exp.Subida	715°C	989°C
2da.Exp.Bajada	717°C	973°C
3er.Exp.Subida	720°C	1003°C
3er.Exp.Bajada	715°C	981°C

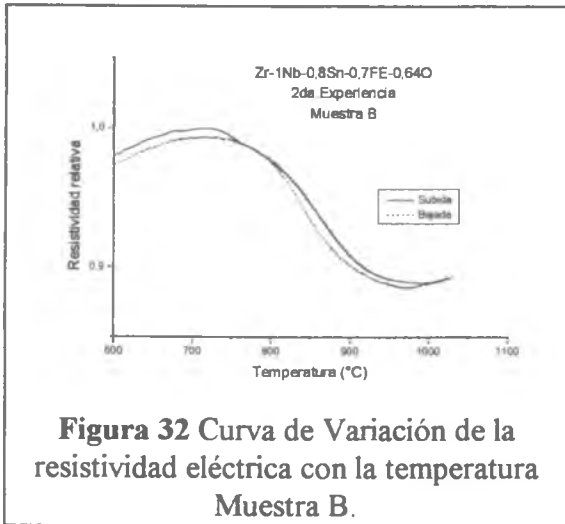
**Tabla 14** Temperaturas de transformación de la muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O medida por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

En la muestra B no pudo registrarse la 1er. subida y bajada de temperatura.

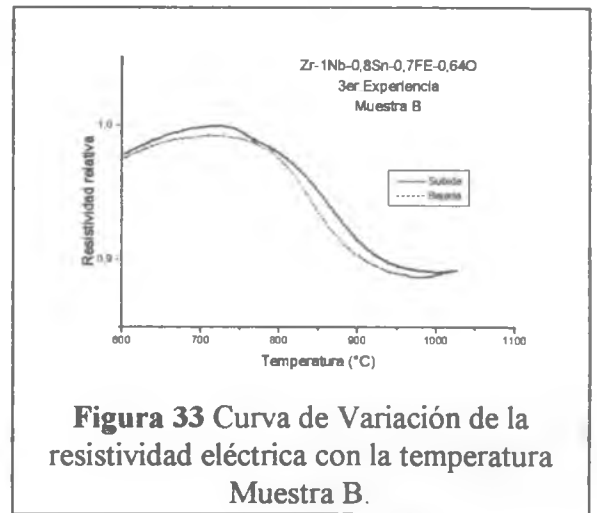
Como temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  se tomó el valor medio de subidas y bajadas..

Como temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  se tomó la 1er. subida de la muestra A.



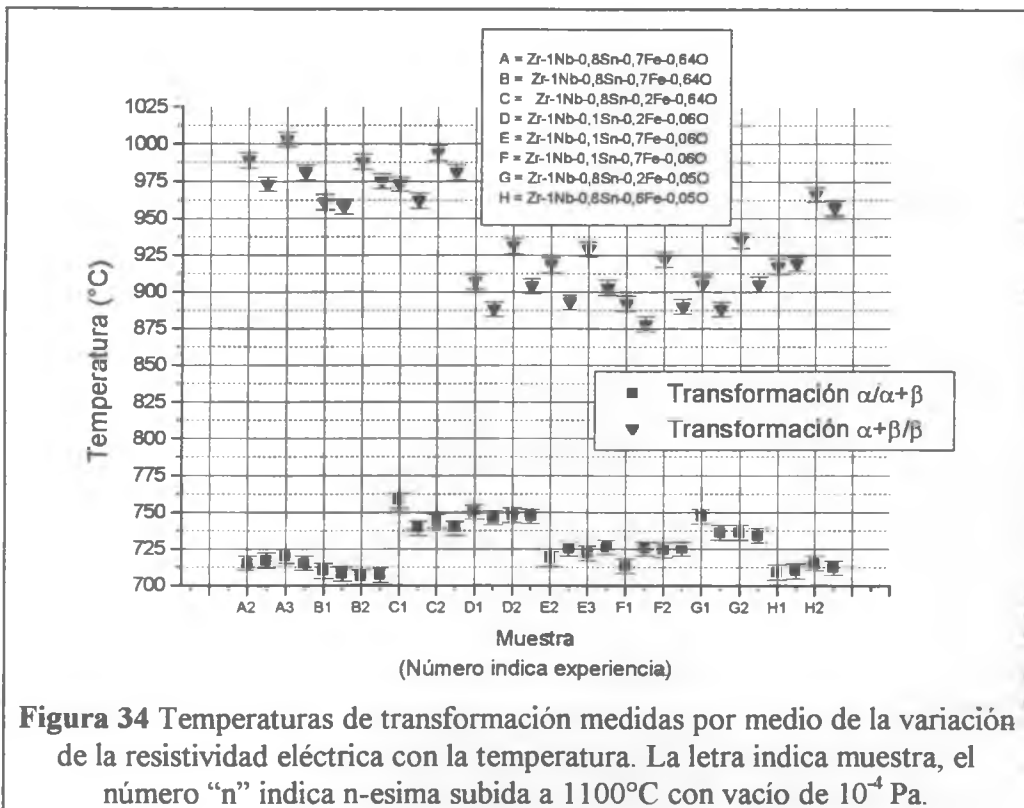


**Figura 32** Curva de Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura Muestra B.



**Figura 33** Curva de Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura Muestra B.

En la Figura 34 hemos representado todos los valores medidos correspondientes a las temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ . En dicha figura se puede observar la influencia del oxígeno sobre la temperatura de la transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ , tanto en las distintas aleaciones como la influencia de la incorporación de oxígeno durante una experiencia de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Asimismo, se ve la influencia del Fe en la temperatura de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ .



**Figura 34** Temperaturas de transformación medidas por medio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. La letra indica muestra, el número "n" indica n-esima subida a 1100°C con vacío de  $10^{-4}$  Pa.

## 4.2. Tratamiento térmico a 850°C (760hs)

### 4.2.1. Metalografía

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observó en todas las aleaciones estudiadas:

- \* Placas lisas de fase  $\alpha$  sobre una matriz de fase  $\beta$ -transformada<sup>3</sup>. La fase  $\beta$ -transformada presenta una estructura tipo Widmanstätten similar a la observada en el Zry-4.
- \* Distintas proporciones de fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ -transformada, que corresponden a la variación de composición entre las aleaciones.

En las fotos 1 a 9 podemos ver fotografías correspondientes a las observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido para las distintas aleaciones tratadas térmicamente a 850°C durante 760hs. En forma general podemos señalar:

En las fotos 1 a 4 se observa a distintos aumentos el aspecto de la muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O. Podemos ver a partir de su aspecto general (Foto 4), granos  $\beta$  de gran tamaño y la fase  $\alpha$  (placas lisas) crecida en borde de grano y en el interior del mismo. Respecto de la fase  $\beta$ -transformada se observa, en las Foto 6 y Foto 7, que presenta un aspecto tipo Widmanstätten, consistente en placas  $\alpha$  y zonas interplacas enriquecidas en Nb y Fe.

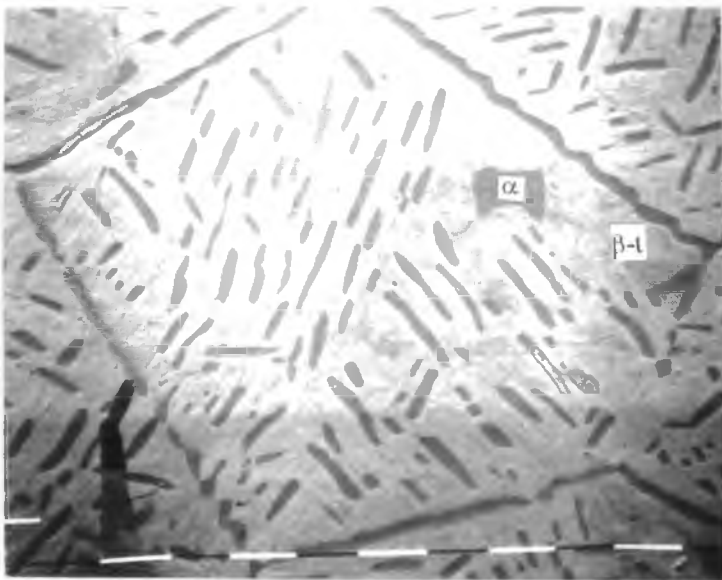
---

<sup>3</sup> Denominamos fase  $\alpha$  a la fase que a las temperaturas de tratamiento térmico (TT) es fase  $\alpha$  y denominamos fase  $\beta$ -transformada a la fase que es  $\beta$  a las temperaturas de tratamiento térmico y que transforma a la fase  $\alpha$  durante el enfriamiento. Ambas fases presentan a temperatura ambiente distinto aspecto metalográfico

En la Foto 8 podemos ver la influencia del mayor contenido de Fe en la misma aleación, observándose, en coincidencia con las medidas de resistividad eléctrica, una menor cantidad de fase  $\alpha$  a dicha temperatura.

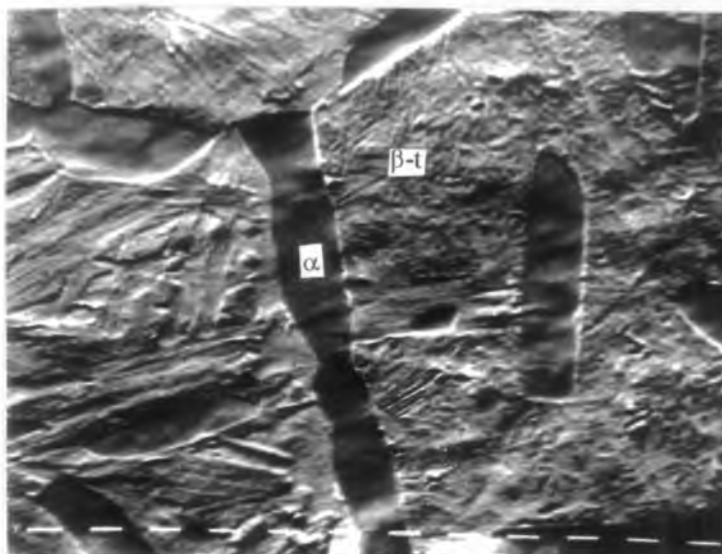
En las fotos 6 y 7 se observa la influencia del oxígeno, siendo mayor la fracción de fase  $\alpha$  en la aleación con mayor contenido del mismo, nuevamente en coincidencia con las medidas de resistividad eléctrica.

En la Foto 12 vemos un detalle de la muestra con alto contenido de Fe y O.



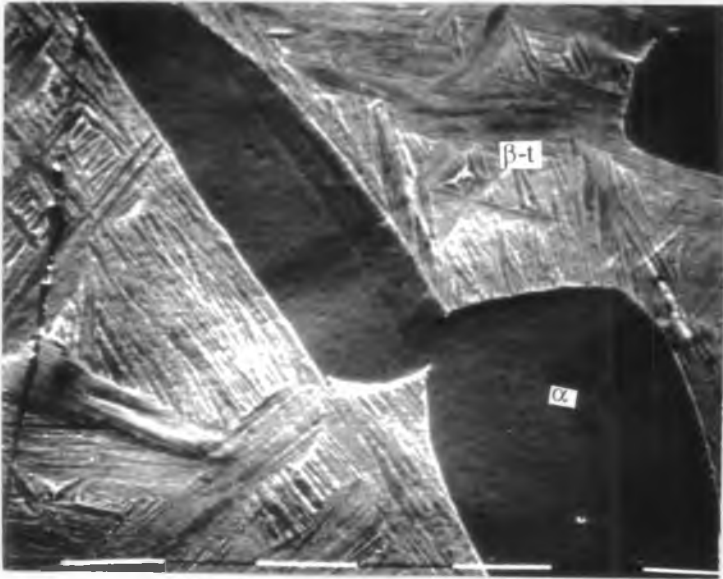
**Foto 4** Vista general de la muestra  
Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O,  
TT 850°C (760hs.).  
 $\alpha$ : placa de fase  $\alpha$   
 $\beta$ -t:  $\beta$ -transformada

Aumento X 80



**Foto 5**  
Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O,  
TT 850°C (760hs.).  
 $\alpha$ : placa de fase  $\alpha$   
 $\beta$ -t:  $\beta$ -transformada

Aumento X 400



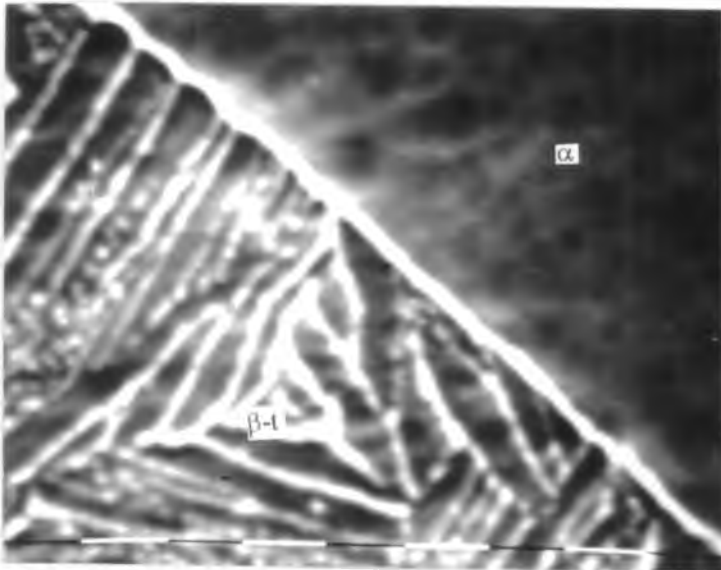
**Foto 6**

Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O,  
TT 850°C (760hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X 1250



**Foto 7** Detalle de la región

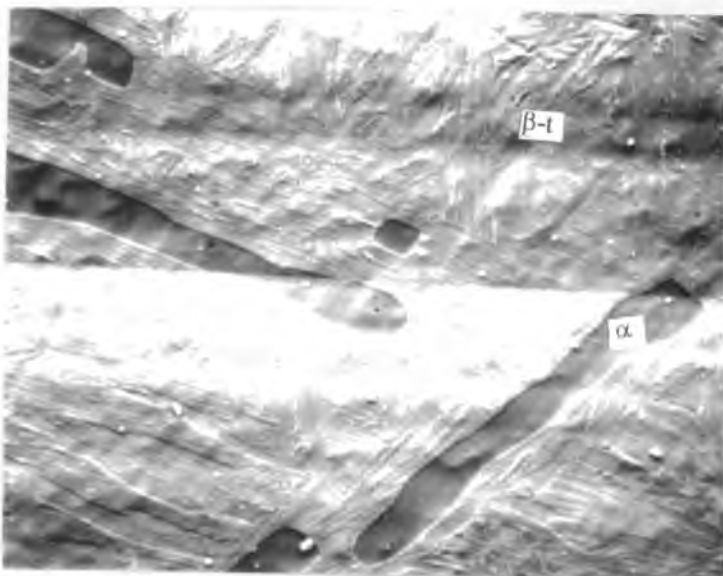
β-transformada

Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O,  
TT 850°C (760hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X 10000



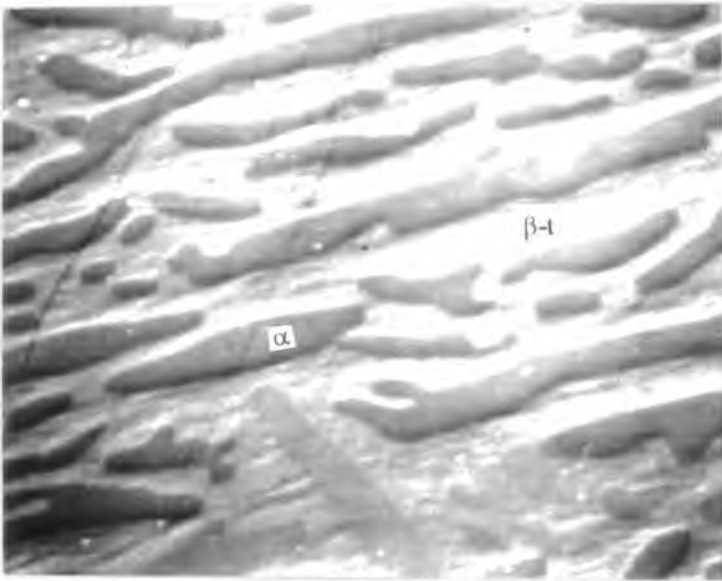
**Foto 8**

Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O,  
TT 850°C (760hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X400



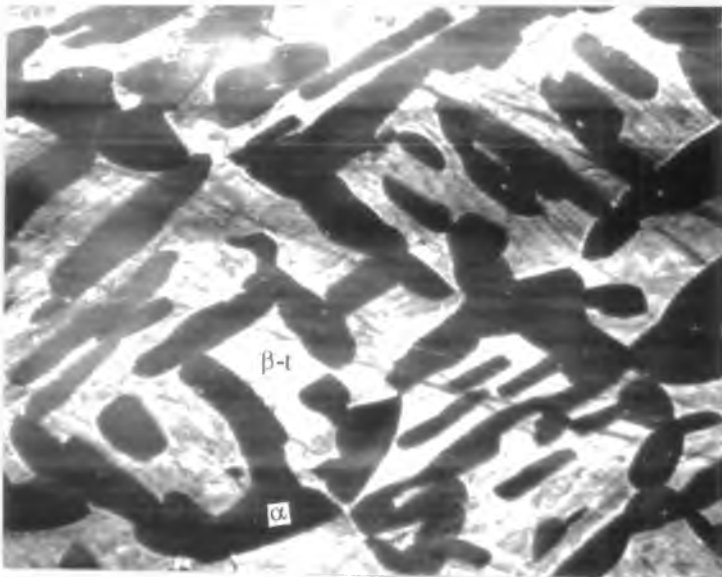
**Foto 9**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O,  
TT 850°C (760hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X400



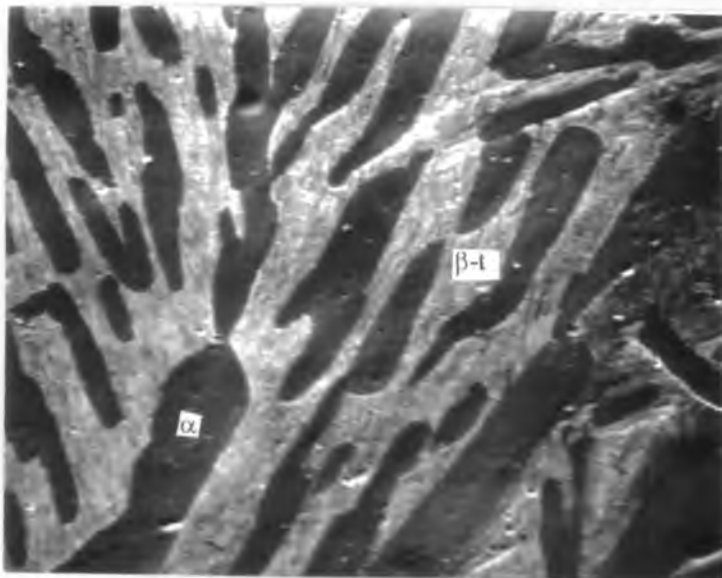
**Foto 10**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O,  
TT 850°C (760hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X400



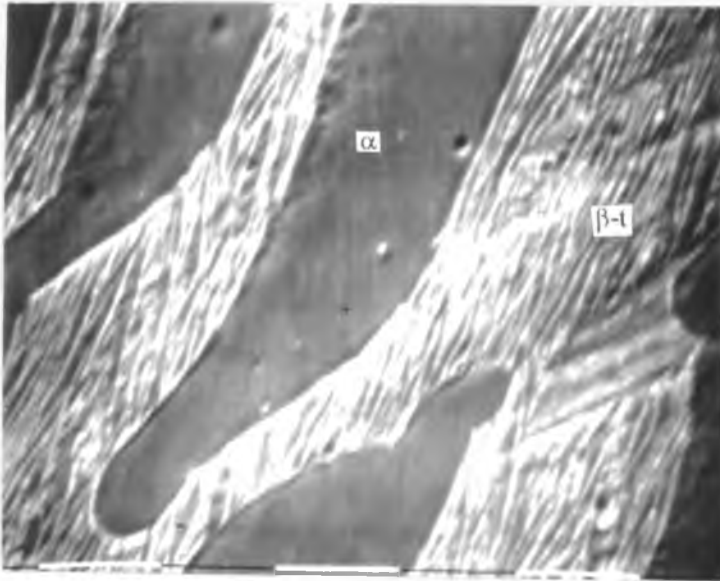
**Foto 11**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O,  
TT 850°C (760hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X400



**Foto 12 Detalle**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O,  
TT 850°C (760hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X1600

#### 4.2.2. Microanálisis cuantitativo

Por medio del microanálisis cuantitativo se midió la composición química en distintas regiones de las 6 muestras tratadas a esta temperatura. (Tabla 15 a Tabla 20)<sup>4</sup>.

Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa α	0.0	0.1	0.1
Placa α	0.0	0.1	0.1
Placa α	0.0	0.2	0.0
Placa α	0.0	0.2	0.0
Placa α	0.0	0.1	0.0
Placa α	0.0	0.1	0.0
Matriz β-transformada	1.1	0.1	0.2
Matriz β-transformada	1.0	0.0	0.2
Matriz β-transformada	1.1	0.1	0.4
Matriz β-transformada	1.0	0.1	0.2

**Tabla 15** Resultados microsonda, TT 850°C (760hs.).

<sup>4</sup> En las mediciones de microanálisis el error está en la segunda cifra decimal y aproximamos por defecto en todos los casos. Asimismo, el Zr debe calcularse por diferencia.

Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.0	0.1	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.2	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.2	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.1	0.0
Placa $\alpha$	0.1	0.1	0.0
Matriz $\beta$ -transformada	0.9	0.1	0.4
Matriz $\beta$ -transformada	1.0	0.2	0.9
Matriz $\beta$ -transformada	0.9	0.1	0.6
Matriz $\beta$ -transformada	0.9	0.1	1.1

**Tabla 16** Resultados microsonda, TT a 850°C (760hs.).

Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.1	1.2	0.2
Placa $\alpha$	0.4	1.2	0.1
Placa $\alpha$	0.0	1.1	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.3	0.1
Placa $\alpha$	0.0	1.1	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.1	0.1
Matriz $\beta$ -transformada	0.9	0.5	0.2
Matriz $\beta$ -transformada	1.3	0.5	0.2
Matriz $\beta$ -transformada	1.6	0.7	0.3
Matriz $\beta$ -transformada	1.3	0.6	0.3
Matriz $\beta$ -transformada	0.9	0.6	0.2

**Tabla 17** Resultados microsonda, TT a 850°C (760hs.).

Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.0	0.7	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.7	0.0
Placa $\alpha$	0.0	0.8	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.8	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.8	0.1
Matriz $\beta$ -transformada	0.9	0.4	0.9
Matriz $\beta$ -transformada	0.8	0.5	0.6
Matriz $\beta$ -transformada	1.1	0.5	0.7
Matriz $\beta$ -transformada	1.2	0.5	1.0
Matriz $\beta$ -transformada	1.0	0.5	0.8

**Tabla 18** Resultados microsonda, TT a 850°C (760hs.).

Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.0	0.9	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Matriz $\beta$ -transformada	1.6	0.6	1.1
Matriz $\beta$ -transformada	1.4	0.6	0.6
Matriz $\beta$ -transformada	1.5	0.5	0.7
Matriz $\beta$ -transformada	1.5	0.6	0.8
Matriz $\beta$ -transformada	1.5	0.5	0.5

Tabla 19 Resultados microsonda, TT a 850°C (760hs.).

Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.1
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	0.9	0.0
Matriz $\beta$ -transformada	1.3	0.6	1.7
Matriz $\beta$ -transformada	1.4	0.7	1.2
Matriz $\beta$ -transformada	1.3	0.6	0.8
Matriz $\beta$ -transformada	1.3	0.6	1.2
Matriz $\beta$ -transformada	1.2	0.6	1.1

Tabla 20 Resultados microsonda, TT a 850°C (760hs.).

Estas mediciones indican en forma general que:

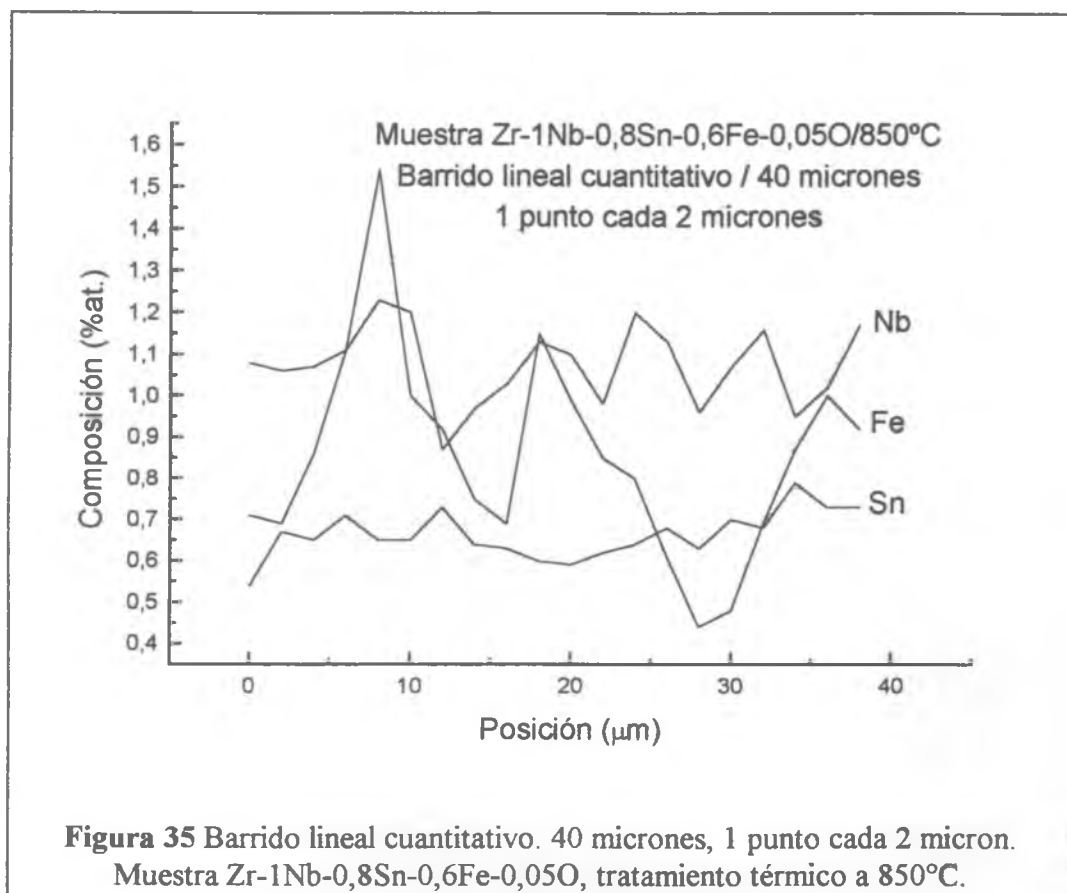
a) el Nb migra hacia la fase  $\beta$  y que es insoluble en la fase  $\alpha$  (salvo algún punto aislado), situación que no se cumple en el sistema binario ZrNb donde  $C_{\alpha} = 0,15$  %at. Nb a dicha temperatura.

b) el Sn es soluble en ambas fases, aunque presenta mayor solubilidad en fase  $\alpha$  ( $C_{sn}(\alpha) > C_{sn}(\beta)$ ). En el caso de las aleaciones con bajo Sn, no es tan claro el comportamiento.

c) el Fe migra hacia la fase  $\beta$ . La solubilidad en fase  $\alpha$  es muy pequeña o nula<sup>5</sup> [35].

En las Tabla 17 y Tabla 18 se observa que la concentración de Fe en fase  $\alpha$  es mayor, dichas aleaciones tienen en común tener bajo contenido de oxígeno y mayor contenido de Sn.

También se realizó con la microsonda un barrido lineal, en una región de fase  $\beta$ -transformada (Foto 8), midiendo Sn, Nb y Fe cada 2  $\mu\text{m}$ . En la Figura 35 hemos graficado los resultados. El Fe muestra una concentración claramente mayor en ciertas regiones, que corresponden a la región donde pueden formarse los precipitados. El Nb y el Sn tienen una distribución más homogénea, aunque en el caso del Nb ésta es menor. Estos resultados permiten explicar la dispersión en las composiciones medidas en la región  $\beta$ -transformada, como puede verse en las Tabla 15 a Tabla 20



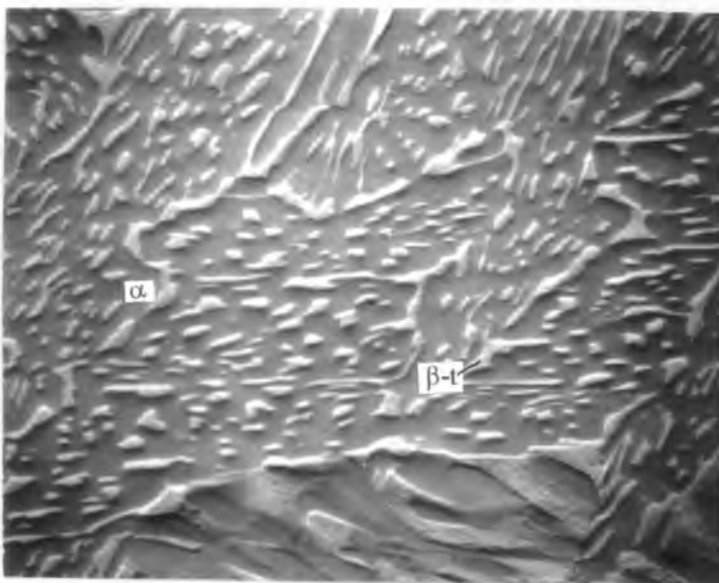
<sup>5</sup> La máxima solubilidad de fe en Zr( $\alpha$ ) es aproximadamente de 50 ppm at .

**4.3. Tratamiento térmico a 800°C (710hs)**

**4.3.1. Metalografía**

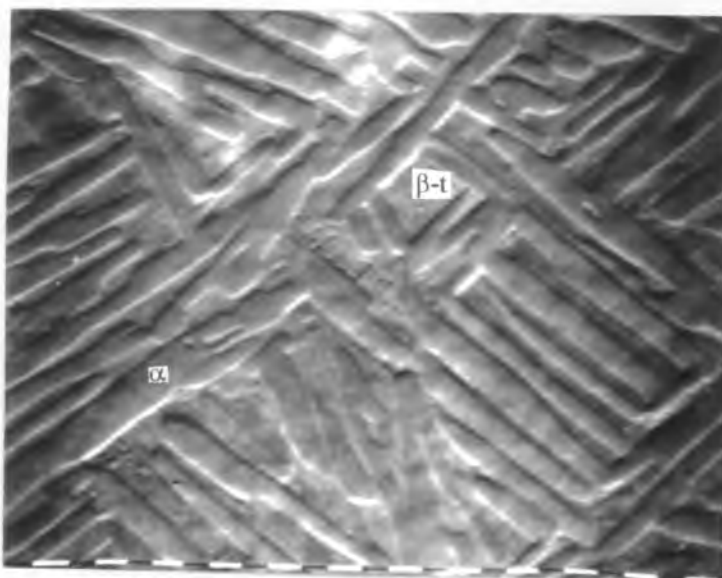
\* Por medio del microscopio electrónico de barrido se pudo observar una estructura similar a las tratadas térmicamente a 850°C, pero con diferente relación entre las cantidades de fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ -transformada, en coincidencia con la fracción de fase  $\alpha/\beta$

calculada a partir de las curvas de resistividad eléctrica.



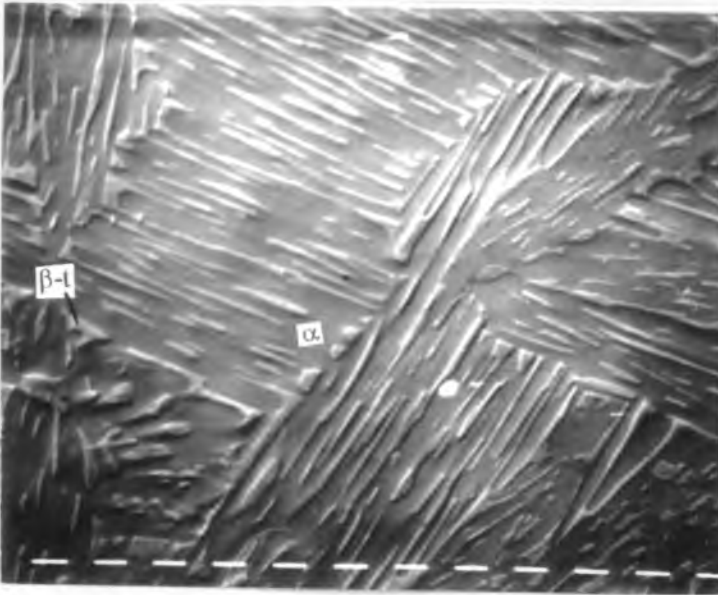
**Foto 13**  
 Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O,  
 TT 800°C (710hs.).  
 $\alpha$ : placa de fase  $\alpha$   
 $\beta$ -t:  $\beta$ -transformada

Aumento X400



**Foto 14**  
 Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O,  
 TT 800°C (710hs.).  
 $\alpha$ : placa de fase  $\alpha$   
 $\beta$ -t:  $\beta$ -transformada

Aumento X400

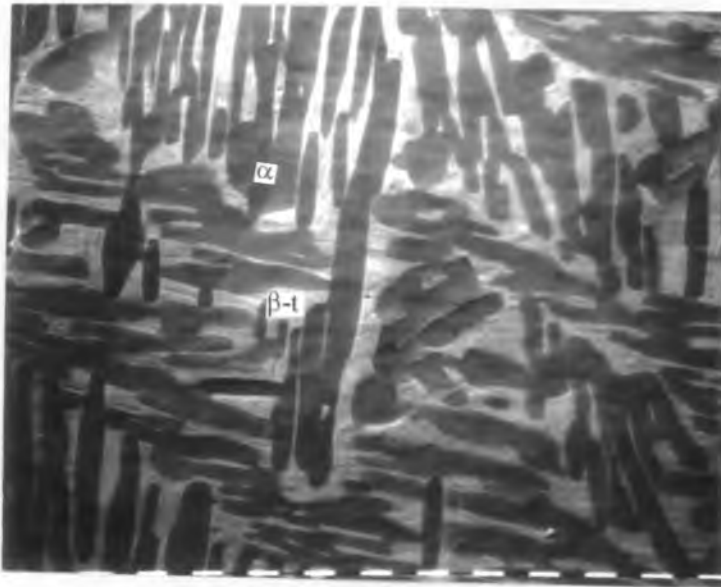


**Foto 15**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O,  
TT 800°C (710hs.).

$\alpha$ : placa de fase  $\alpha$   
 $\beta$ -t:  $\beta$ -transformada

Aumento X400



**Foto 16**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O,  
TT 800°C (710hs.).

$\alpha$ : placa de fase  $\alpha$   
 $\beta$ -t:  $\beta$ -transformada

Aumento X400



**Foto 17**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O,  
TT 800°C (710hs.).

$\alpha$ : placa de fase  $\alpha$   
 $\beta$ -t:  $\beta$ -transformada

Aumento X400



**Foto 18**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O,  
TT 800°C (710hs.).

α: placa de fase α

β-t: β-transformada

Aumento X400

### 4.3.2. Microanálisis cuantitativo

Por medio del microanálisis cuantitativo se midió la composición química en distintas regiones de las 6 muestras tratadas térmicamente a esta temperatura.

Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	%at		
	Nb	Sn	Fe
Zona			
Placa α	0.4	0.2	0.1
Placa α	0.0	0.0	0.0
Placa α	0.5	0.1	0.0
Placa α	0.0	0.1	0.0
Placa α	0.3	0.1	0.1
Matriz β-transformada	3.0	0.0	0.9
Matriz β-transformada	2.9	0.1	0.8
Matriz β-transformada	3.1	0.1	1.0
Matriz β-transformada	3.1	0.0	1.1

Tabla 21 Resultados microsonda, TT a 800°C (710hs.)

Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.1	0.0	0
Placa $\alpha$	0.0	0.1	0.0
Placa $\alpha$	0.1	0.1	0.1
Placa $\alpha$	0.1	0.1	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.1	0.0
Matriz $\beta$ -transformada	2.0	0.0	1.0
Matriz $\beta$ -transformada	1.9	0.1	1.8
Matriz $\beta$ -transformada	1.8	0.0	1.1
Matriz $\beta$ -transformada	2.1	0.0	2.5
Matriz $\beta$ -transformada	2.1	0.0	1.2
Matriz $\beta$ -transformada	2.1	0.1	2.1
Matriz $\beta$ -transformada	2.4	0.0	1.8
Matriz $\beta$ -transformada	2.1	0.0	1.6

Tabla 22 Resultados microsonda, TT a 800°C (710hs.)

Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.1	0.9	0.1
Placa $\alpha$	0.2	0.9	0.0
Placa $\alpha$	0.1	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	0.9	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Matriz $\beta$ -transformada	2.7	0.6	1.4
Matriz $\beta$ -transformada	2.8	0.6	1.0
Matriz $\beta$ -transformada	3.0	0.7	1.0
Matriz $\beta$ -transformada	2.9	0.7	0.9
Matriz $\beta$ -transformada	2.7	0.6	1.2

Tabla 23 Resultados microsonda, TT a 800°C (710hs.)

Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	0.9	0.1
Placa $\alpha$	0.0	1.1	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.0	0.0
Placa $\alpha$	0.0	0.9	0.0
Matriz $\beta$ -transformada	2.2	0.5	2.4
Matriz $\beta$ -transformada	2.0	0.5	1.8
Matriz $\beta$ -transformada	1.8	0.5	1.8
Matriz $\beta$ -transformada	2.0	0.5	1.5
Matriz $\beta$ -transformada	1.8	0.6	1.6

Tabla 24 Resultados microsonda, TT a 800°C (710hs.)

Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.0	0.8	0.0
Placa $\alpha$	0.1	0.6	0.1
Placa $\alpha$	0.1	0.8	0.1
Placa $\alpha$	0.1	0.8	0.0
Placa $\alpha$	0.0	1.1	0.0
Matriz $\beta$ -transformada	3.2	0.6	0.6
Matriz $\beta$ -transformada	3.3	0.7	0.8
Matriz $\beta$ -transformada	3.1	0.6	1.3
Matriz $\beta$ -transformada	3.3	0.7	1.2
Matriz $\beta$ -transformada	3.2	0.6	1.0

**Tabla 25** Resultados microsonda, TT a 800°C (710hs.).

Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	%at		
Zona	Nb	Sn	Fe
Placa $\alpha$	0.0	0.9	0.0
Placa $\alpha$	0.0	0.9	0.1
Placa $\alpha$	0.0	0.7	0.0
Placa $\alpha$	0.0	0.8	0.0
Placa $\alpha$	0.1	0.8	0.1
Matriz $\beta$ -transformada	2.4	0.4	3.5
Matriz $\beta$ -transformada	2.1	0.5	2.7
Matriz $\beta$ -transformada	2.1	0.4	2.4
Matriz $\beta$ -transformada	2.4	0.5	2.7

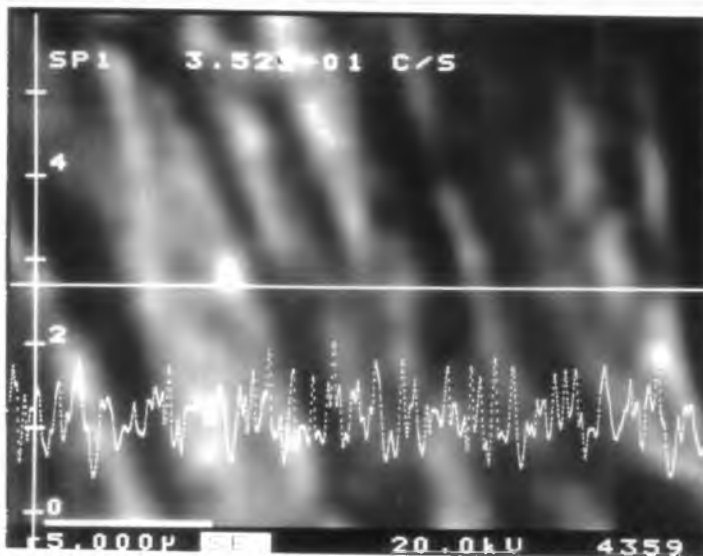
**Tabla 26** Resultados microsonda, TT a 800°C (710hs.).

Estas mediciones indican, análogamente a las muestras tratadas térmicamente a 850°C, que las regiones de fase  $\alpha$  contienen una mayor concentración de Sn y una menor concentración de Fe y Nb; y que las regiones de fase  $\beta$ -transformada contienen una mayor concentración de Nb y Fe y una menor concentración de Sn.

Respecto de la concentración de Nb en fase  $\alpha$  observamos que en las muestras con bajo contenido de O y Fe la solubilidad del Nb es mayor en la que contiene menor contenido de Sn (Tabla 21 y Tabla 23).

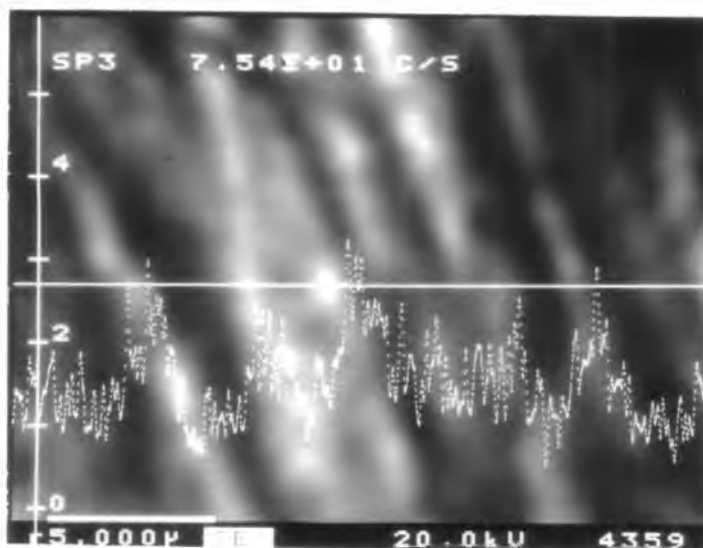
Estos resultados indicarían que la presencia de 0,2 %at. de Fe y 600 ppmat de O no introduce grandes cambios en el diagrama del ZrNb donde a 800°C la solubilidad del Nb en fase  $\alpha$ Zr es  $C_{nb}(\alpha) = 0,5$  %at.

En la muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O se registró un barrido lineal de una longitud de 20  $\mu$ m. de Fe y Nb en la región  $\beta$ -transformada. En este caso, como a 850°C, se observa una mayor variación del contenido de Fe, siendo las regiones con más Fe aquellas donde es posible que ya existan o puedan nuclear y crecer los precipitados ricos en este elemento ( $Zr_3Fe$ , T (Zr-9%at.Nb- 37%at.Fe),  $(ZrNb)Fe_2$ ).



**Foto 19**

Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O,  
TT 800°C (710hs.).  
Microanálisis de Nb en región  $\beta$ -  
transformada.



**Foto 20**

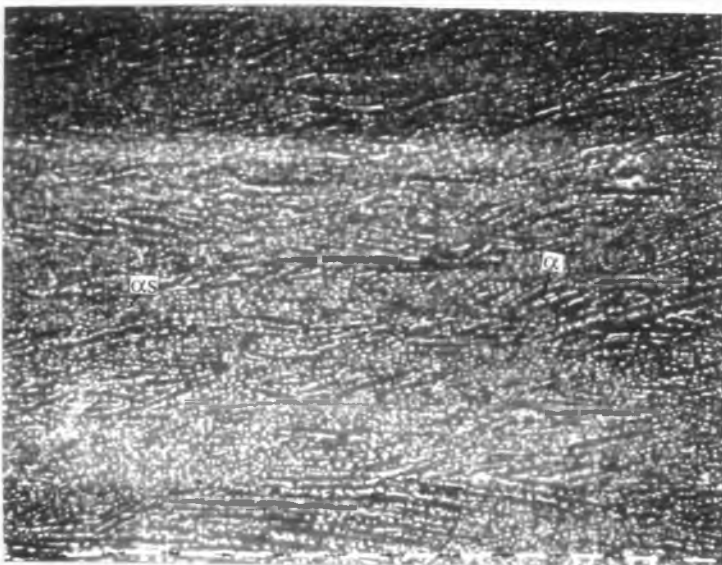
Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O,  
TT 800°C (710hs.).  
Microanálisis de Fe en región  $\beta$ -  
transformada.

#### 4.4. Tratamiento térmico a 600°C

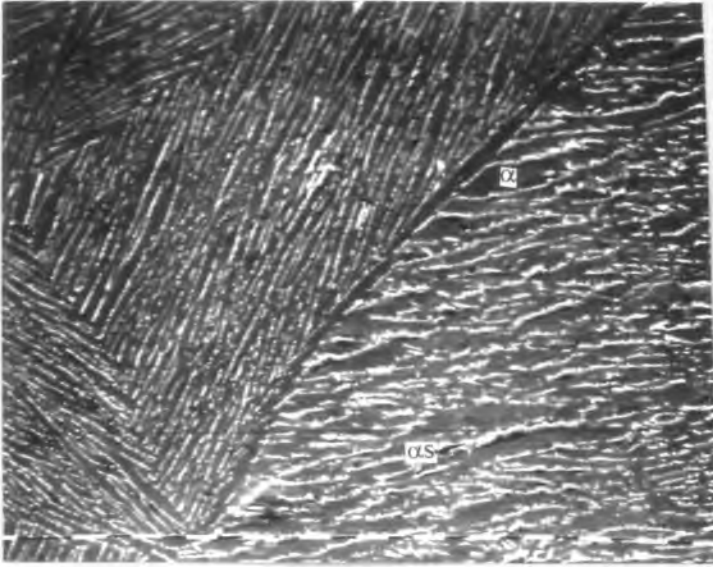
##### 4.4.1. Metalografía

Por medio del microscopio óptico de barrido se observó en todas las aleaciones estudiadas:

- \* Una estructura tipo Widmanstätten con placas de fase  $\alpha$  y regiones ricas en Nb y Fe que corresponden a las regiones de interplaca clásicas de una Widmanstätten. Dichas regiones ricas en Nb y Fe son fase  $\alpha$  sobresaturada ( $\alpha_s$ ) en esos elementos y/o precipitados que pueden corresponder a alguna de las fases:  $Zr_3Fe$ ,  $T(Zr-9\%at.Nb-37\%at.Fe)$ , y  $(ZrNb)Fe_2$
- \* En las muestras con bajo contenido de Sn y O las placas de fase  $\alpha$  eran más finas que en las muestras con mayor contenido de dichos aleantes.



**Foto 21**  
Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O,  
TT 600°C (720hs.).  
 $\alpha$ : alfa  
 $\alpha_s$ : alfa sobresaturada de Nb y Fe  
Aumento X400

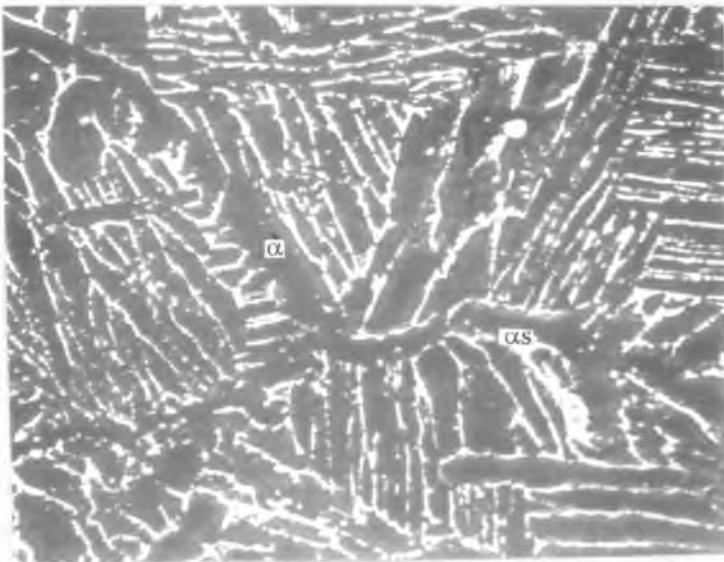


**Foto 22**

Muestra Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O,  
TT 600°C (720hs.).

α: alfa

αs: alfa sobresaturada de Nb y Fe  
Aumento X400

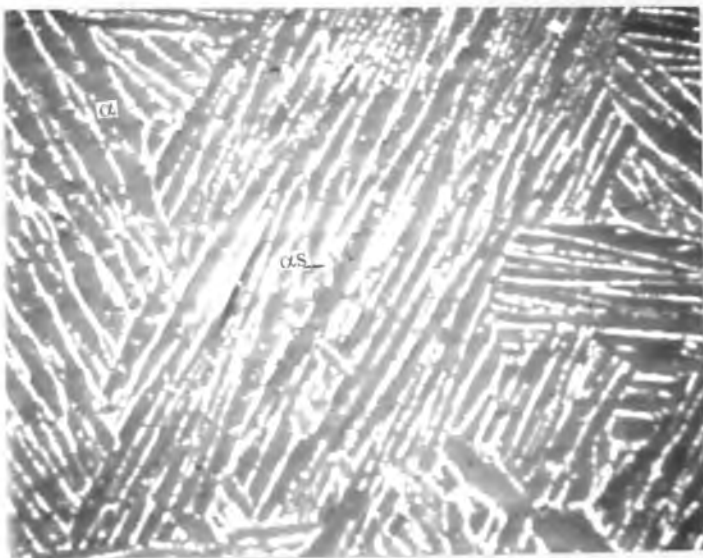


**Foto 23**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O,  
TT 600°C (720hs.).

α: alfa

αs: alfa sobresaturada de Nb y Fe  
Aumento X400



**Foto 24**

Muestra Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O,  
TT 600°C (720hs.).

α: alfa

αs: alfa sobresaturada de Nb y Fe  
Aumento X400

**4.4.2. Microanálisis Cuantitativo**

Se identificó entre las placas de fase  $\alpha$  una zona con alto contenido de Nb y Fe. En esta zona se pueden formar precipitados intermetálicos que podrían corresponder a fases ricas en Nb y/o Fe.

De la Tabla 27 a la Tabla 30 hemos resumido las composiciones medidas en las distintas muestras. Los valores volcados en las tablas son sólo indicativos ya que la estructura es muy fina y no permite una medida exacta.

Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O		%at		
	Zona	Nb	Sn	Fe
1	Entre placas de fase $\alpha$	0.9	0.0	0.2
2	En fase $\alpha$ , próximo a 1	1.2	0.2	0.4
3	Entre placas de fase $\alpha$	4.1	0.2	0.4
4	En fase $\alpha$ , próximo a 3	0.8	0.1	0.2
5	En fase $\alpha$	0.5	0.1	0.0
6	En fase $\alpha$	0.9	0.1	0.2

**Tabla 27** Resultados microsonda, TT a 600°C (720hs.).

Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O		%at		
	Zona	Nb	Sn	Fe
1	Entre placas de fase $\alpha$	7.4	0.2	10.1
2	Entre placas de fase $\alpha$	5.7	0.1	6.3
3	En fase $\alpha$ , próximo a 2	0.4	0.0	0.8
4	Entre placas de fase $\alpha$	2.5	0.0	2.3
5	En fase $\alpha$ , próximo a 4	0.4	0.1	0.2
6	Entre placas de fase $\alpha$	3.7	0.0	4.7
7	En fase $\alpha$ , próximo a 6	0.4	0.2	0.4
8	Entre placas de fase $\alpha$	1.6	0.3	6.4
9	En fase $\alpha$ , próximo a 8	0.6	0.2	0.6
10	Entre placas de fase $\alpha$	1.8	0.0	2.4
11	En fase $\alpha$ , próximo a 10	0.9	0.1	0.7
12	Entre placas de fase $\alpha$	1.5	0.1	2.5
13	En fase $\alpha$ , próximo a 12	0.2	0.1	0.1
14	Entre placas de fase $\alpha$	3.7	0.0	4.7
15	En fase $\alpha$ , próximo a 14	1.8	0.1	1.4

**Tabla 28** Resultados microsonda, TT a 600°C (720hs.).

Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O		%at		
	Zona	Nb	Sn	Fe
1	Entre placas de fase $\alpha$	8.8	0.3	1.1
2	En fase $\alpha$ , próximo a 2	0.1	0.7	0.0
3	Entre placas de fase $\alpha$	3.6	0.8	2.2
4	En fase $\alpha$ , próximo a 3	0.5	0.9	0.0
5	Entre placas de fase $\alpha$	1.0	0.2	0.0
6	En fase $\alpha$ , próximo a 5	0.1	0.8	0.0
7	Entre placas de fase $\alpha$	0.0	0.7	0.0
8	En fase $\alpha$ , próximo a 7	0.0	0.8	0.0

**Tabla 29** Resultados microsonda, TT a 600°C (720hs.).

Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O		%at		
	Zona	Nb	Sn	Fe
1	Entre placas de fase $\alpha$	3.8	0.5	14.4
2	En fase $\alpha$ , próximo a 2	0.0	0.9	0.0
3	Entre placas de fase $\alpha$	5.1	0.1	13.3
4	En fase $\alpha$ , próximo a 3	0.5	0.5	0.5
5	Entre placas de fase $\alpha$	6.9	0.5	13.5
6	En fase $\alpha$ , próximo a 5	0.1	0.8	0.2
7	Entre placas de fase $\alpha$	3.7	0.8	10.3
8	En fase $\alpha$ , próximo a 7	1.0	0.9	0.7
9	Entre placas de fase $\alpha$	2.9	0.6	7.9
10	En fase $\alpha$ , próximo a 9	0.3	0.8	0.3
11	Entre placas de fase $\alpha$	9.7	0.2	9.6
12	En fase $\alpha$ , próximo a 11	0.4	0.8	0.2
13	fase $\alpha$	0.00	0.78	0.01
14	fase $\alpha$	0.25	0.94	0.11

**Tabla 30** Resultados microsonda, TT a 600°C (720hs.).

#### **4.5. Difracción de Rayos X**

Los resultados de difracción de Rayos X de las muestras tratadas térmicamente a 600°C (Tabla 31) mostraron la presencia de:

Muestra	Fases
Zr-1Nb-0,2Sn-0,1Fe (bajo O)	$\alpha$ y $Zr_3Fe$ *
Zr-1Nb-0,2Sn-0,4Fe (bajo O)	$\alpha$ y $Zr_3Fe$ *
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (alto O)	$\alpha$
Zr-1Nb-1Sn-0,4Fe (alto O)	$\alpha$

**Tabla 31** Resultados difracción de Rayos X. TT a 600°C.

\* Se identificó solo un pico de  $Zr_3Fe$ .

La comparación de los diagramas de difracción de Rayos X medidos y los datos de tablas en las muestras tratadas térmicamente a 600°C indican que la fase mayoritaria es la fase  $\alpha$ . En las muestras con bajo contenido de Sn además de la fase  $\alpha$  se pudo identificar sólo un pico correspondiente a la fase  $Zr_3Fe$  y que no se superponía con los picos de la fase  $\alpha$ .

## Capítulo 5 Discusión de los resultados

### 5.1. Temperaturas de transformación

Cuando se realiza el análisis del comportamiento de una nueva aleación debido a la adición de pequeñas cantidades de un nuevo elemento o cuando se realizan modelizaciones de un sistema ternario, **en primera aproximación** se extrapolan los comportamientos de los distintos elementos en los sistemas binarios, que en general es la información disponible.

En nuestro caso, nos encontramos con un sistema que tiene como elemento principal el Zr y como aleantes Nb, Sn, Fe y minoritariamente O. El comportamiento de estos aleantes frente al Zr se puede resumir en:

Zr-Nb:

El Nb es un estabilizador de la fase de alta temperatura  $\beta$ , es decir aumenta el rango de temperatura en el cual dicha fase es estable. Asimismo, tiene baja solubilidad en fase  $\alpha$  (Figura 5).

Zr-Sn

El Sn es un estabilizador de la fase de baja temperatura  $\alpha$  (Figura 6).

Zr-O

El O es un fuerte estabilizador de la fase  $\alpha$ . (Figura 8)

En el Zry-4 el O modifica principalmente la temperatura de transformación  $\alpha+\beta/\beta$  (Figura 14)

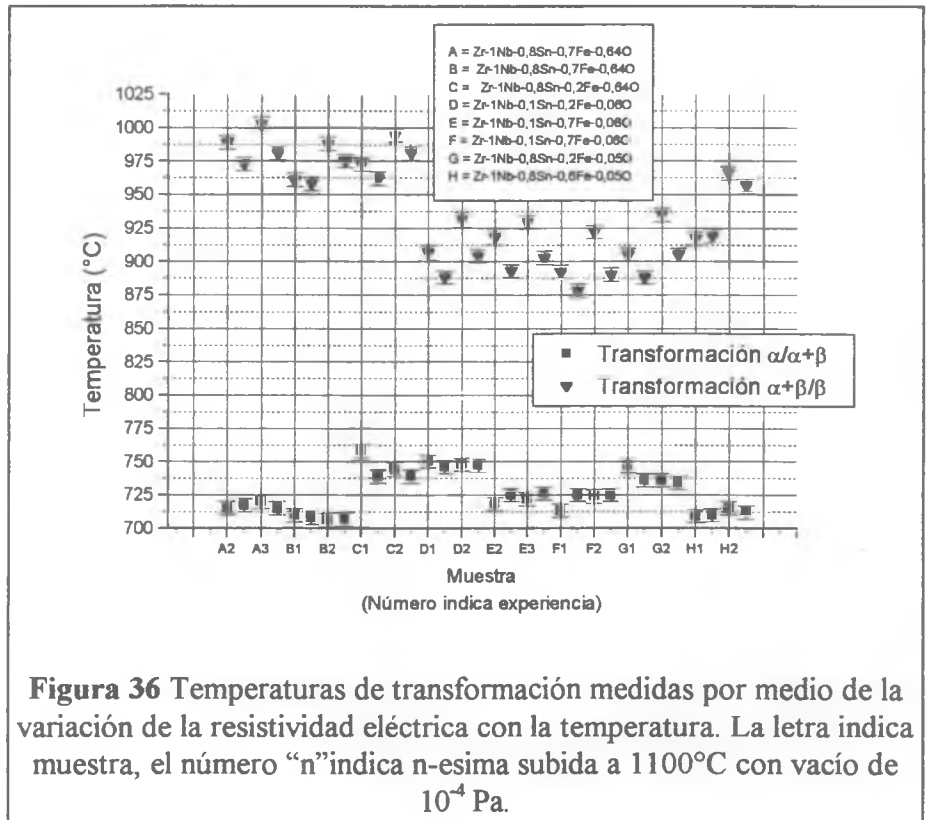
Zr-Fe

El Fe es un estabilizador de la fase  $\beta$  y tiene muy baja solubilidad en fase  $\alpha$  ( $\leq 0,02$  %at.) (Figura 7).

O.S. Ivanov [18] a partir de estudios de dureza sugiere que el agregado de Sn en Zr-Nb estabilizaría la fase  $\beta$ .

Las mediciones de las temperaturas de transformación  $\alpha / \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta / \beta$  realizadas en este trabajo nos permitieron analizar el comportamiento de dichas temperaturas frente a la variación de los distintos

aleantes. En la Figura 36 volvemos a observar (capítulo 4), en forma gráfica, las temperaturas de transformación medidas. En este punto debemos aclarar que la temperatura de la transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  de la muestra H2 (segunda experiencia) se aparta del



comportamiento general, posiblemente por algún evento ocurrido durante la 1er. experiencia y que no hemos podido identificar.

Estas mediciones indican que:

a) la incorporación de O, para contenidos menores al 1 %at., aumenta significativamente la temperatura de la transformación  $\alpha + \beta / \beta$  y casi no varía la temperatura de la transformación  $\alpha / \alpha + \beta$  (Figura 36 muestras C y G), repitiendo el comportamiento que se observa

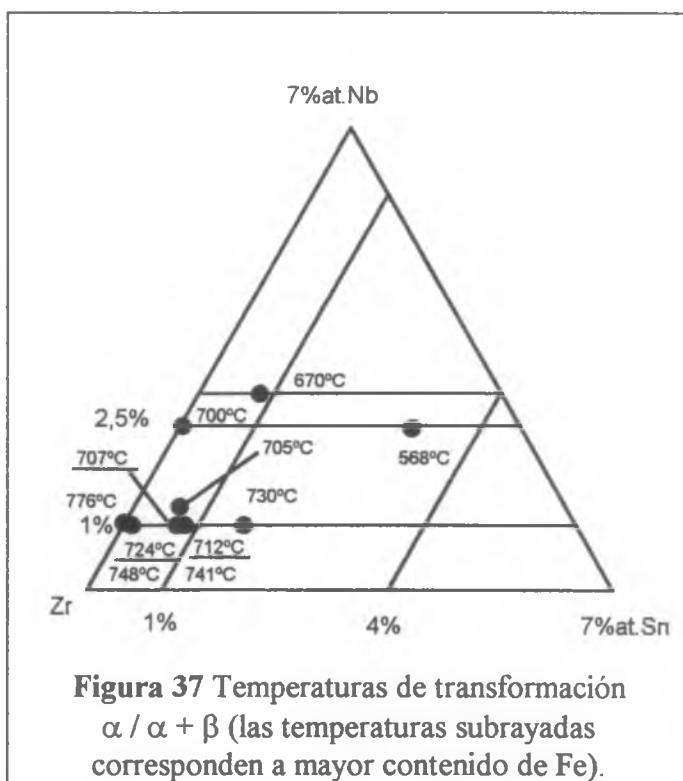
en el Zry.

b) el Fe disminuye la temperatura de la transformación  $\alpha / \alpha + \beta$  (Figura 36 muestras

H y G, B y C).

c) el Sn no se comporta de la manera en que se esperaría a partir del sistema binario Zr-Sn.

Analicemos con más detalle el comportamiento del Sn. El gráfico de la Figura 37 y la Tabla 32 nos muestran la variación de la temperatura de la transformación  $\alpha / \alpha + \beta$  para distintos contenidos de Sn y Nb con 0,1 y 0,4 de Fe.



En este gráfico se observa que el aumento en el contenido de Sn disminuye la temperatura de la transformación  $\alpha / \alpha + \beta$ .

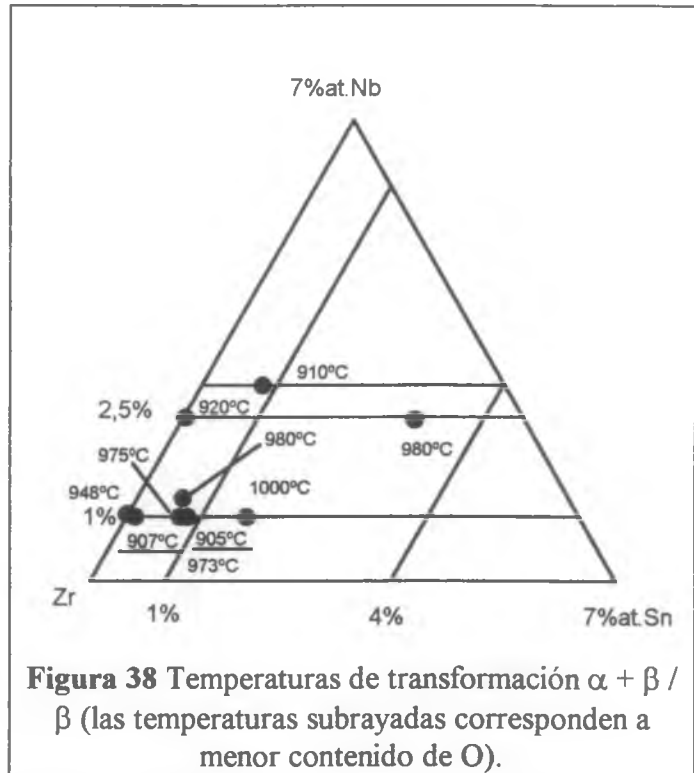
Con respecto al aumento del contenido de Nb dicha temperatura de transformación también disminuye, como se esperaba.

Asimismo, realizamos un gráfico similar de las temperaturas de transformación  $\alpha + \beta / \beta$  (Tabla 32 y Figura 38), donde en los casos de muestras con igual contenido de Nb y Sn hemos indicado la temperatura de la muestra con menor contenido de Fe. En este gráfico observamos que esta temperatura aumenta con el aumento del contenido de Sn y disminuye con el aumento del contenido de Nb.

En la Tabla 32 se muestran las temperaturas de transformación seleccionadas del

presente trabajo y de los trabajos de Danón y Arias ([31][32], "D") y Canay y Arias ([33][34], "C") para aleaciones del sistema Zr-Nb-Sn, de pureza comercial y contenidos de aproximadamente 0,64 %at de O.

La Figura 37, la Figura 38 y la Tabla 32 muestran que variaciones en composición menores que 1 %at. en los aleantes mayoritarios del ZIRLO (Sn y



Nb) y variaciones menores que 0,5 %at. Fe producen cambios importantes en las temperaturas de transformación. Estas temperaturas son importantes para poder definir algunas de las variables de los procesos de fabricación, aquellas relacionadas con los distintos procesos termomecánicos - temperatura de forja, extrusión, laminación y tratamientos térmicos intermedios -. Estos resultados también llevan a la reflexión en cuanto a tolerancias y/o posibles apartamientos respecto de las diferentes Normas Internacionales a que deben ajustarse estos materiales.

	$\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$	$\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$	Referencia
Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	748°C	907°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	724°C	892°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	735°C	905°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	712°C	917°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	741°C	973°C	Presente trabajo
Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	712°C	961°C	Presente trabajo
Zr 1Nb ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	776°C	948°C	"C"
Zr 2,5Nb ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	700°C	920°C	"C"
Zr 1,3Nb 0,6Sn 0,3(Fe+Cr)	705°C	980°C	"C"
Zr 1Nb 0,7Sn 0,4(Fe+Cr)	707°C	975°C	"C"
Zr 2,4Nb 3,1Sn ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	568°C	980°C	"D"
Zr 3Nb 0,8Sn ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	670°C	910°C	"D"
Zr 1Nb 1,6Sn ( $\leq 0.1\%at Fe$ )	730°C	1000°C	"D"

**Tabla 32** Temperaturas de transformación aceptadas en el presente trabajo  
Todas las composiciones en %at.

## **5.2. Fases presentes**

El análisis de las metalografías y las composiciones químicas en las distintas fases indicarían que:

- Las muestras tratadas térmicamente a 850°C y 800°C muestran la presencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en acuerdo con las medidas de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura, que indican que a estas temperaturas se está dentro del campo  $\alpha + \beta$ . El porcentaje de fase  $\alpha$  y fase  $\beta$  varía para las distintas aleaciones. El Nb y el Fe migran a la fase  $\beta$ .

Al temprar las muestras desde 850°C (ó 800°C) hasta temperatura ambiente la fracción de fase  $\beta$  transforma con una estructura del tipo Widmanstätten en una fase  $\alpha$  saturada en Nb y Fe. El Fe migraría a la región ubicada entre las placas de fase  $\alpha$  Widmanstätten. Aunque no se identificaron precipitados, es muy posible que en esta región  $\beta$ -transformada pueda nuclear y/o crecer alguna fase intermetálica.

- A 600°C se observa una estructura tipo Widmanstätten formada por placas de fase  $\alpha$  y

una región interplacas de fase  $\alpha$  sobresaturada de Nb y Fe.

En estas regiones de  $\alpha$ -sobresaturada podrían existir precipitados ricos en Nb y Fe. En dos aleaciones pudimos identificar  $Zr_3Fe$  por medio de la difracción de Rayos X (punto 4.5). Este intermetálico también se encuentra en la esquina rica en Zr de los sistemas ternarios ZrSnFe y ZrNbFe (puntos 2.3.2 y 2.3.3). Pueden también encontrarse presentes: a) el compuesto  $(ZrNb)Fe_2$  el cual fue observado por Markelov y col. [20] en aleaciones del tipo  $(Zr-(0,90-1,05\%at.)Sn-(0,95-1,08\%at.)Nb-(0,32-0,75\%at.)Fe)$ ; b) el  $ZrFe_2$  observado por Woo y col. [36] en  $Zr_{2,5}Nb$  extrudado; c) la fase intermetálica T  $(Zr-(8-10\%at.)Nb-(36-38\%at.)Fe)$  que existe en la esquina rica en Zr del diagrama ZrNbFe; d) la fase intermetálica  $Zr_4Sn$  que se encuentra presente en el sistema binario ZrSn y en los sistemas ternarios ZrSnFe y ZrSnNb; e) Markelov y col también reportan  $ZrFe_3$  en la aleación  $(Zr-(0,90-1,05\%at.)Sn-(0,95-1,08\%at.)Nb-(0,32-0,75\%at.)Fe)$  deformada y tratada térmicamente.

En nuestro caso solo se identificó  $Zr_3Fe$ , aunque es posible que con técnicas de microscopía electrónica de transmisión se podrían identificar precipitados más pequeños. También sería posible realizar tratamientos térmicos más largos, como para que precipitados del tipo  $Zr_4Sn$  que crecen en forma muy lenta se puedan observar, pero con nuestros tiempos (720hs) a esta temperatura solo se observó una fase precipitada.

Es tecnológicamente importante lograr identificar las fases intermetálicas presentes en una dada aleación. Los escasos trabajos encontrados sobre el material estudiado en el presente trabajo, salvo el trabajo de Markelov y col, no identifican los precipitados presentes. En el trabajo de Markelov identifican  $ZrFe_3$ , precipitado que no tendría que corresponder al equilibrio y  $Zr(NbFe)_2$ . Este último intermetálico es identificado por nosotros, usando los valores medidos por Markelov, como  $(ZrNb)Fe_2$ . Por último, en dos aleaciones, analizadas por nosotros, identificamos  $Zr_3Fe$ . Es necesario un mayor estudio de las fases precipitadas en estos materiales y de la dependencia de éstas con los distintos aleantes.

En la Tabla 33 hemos resumido todos los resultados de los tratamientos térmicos realizados en las diferentes muestras.

	TT 850°C (760hs.)				TT 800°C (710hs.)			
	Metalografía		Microanálisis		Metalografía		Microanálisis	
	$\alpha$	$\beta$ - transfor mada	$\alpha$	$\beta$ - transfor mada	$\alpha$	$\beta$ - transfor mada	$\alpha$	$\beta$ - transfor mada
Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.0 Sn=0.1 Fe=0.0	Nb=1.1 Sn=0.1 Fe=0.3	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.2 Sn=0.1 Fe=0.04	Nb=3.0 Sn=0.1 Fe=1.0
Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.0 Sn=0.1 Fe=0.1	Nb=0.9 Sn=0.1 Fe=0.7	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.1 Sn=0.1 Fe=0.1	Nb=2.0 Sn=0.0 Fe=1.6
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.1 Sn=1.2 Fe=0.1	Nb=1.2 Sn=0.6 Fe=0.2	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.1 Sn=0.9 Fe=0.0	Nb=2.8 Sn=0.6 Fe=1.1
Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.0 Sn=0.8 Fe=0.1	Nb=1.0 Sn=0.5 Fe=0.8	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.0 Sn=1.0 Fe=0.0	Nb=2.0 Sn=0.5 Fe=1.8
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.0 Sn=1.0 Fe=0.0	Nb=1.5 Sn=0.6 Fe=0.7	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.1 Sn=0.8 Fe=0.04	Nb=3.2 Sn=0.6 Fe=1.0
Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.0 Sn=1.0 Fe=0.0	Nb=1.3 Sn=0.6 Fe=1.2	Placas lisas	estructura tipo W.	Nb=0.0 Sn=0.8 Fe=0.04	Nb=2.3 Sn=0.5 Fe=2.8

TT 600°C (720hs.)	
Metalografía y microanálisis	
Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	Estructura tipo W. con una matriz de fase $\alpha$ y regiones de fase $\alpha$ sobresaturada en Nb y Fe Placas finas
Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	idem
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	Idem Placas menos finas
Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	Idem Placas menos finas
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	Idem Placas menos finas
Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	Idem Placas menos finas

**Tabla 33** Resumen de los resultados de metalografía y microanálisis  
W: Widmanstätten

## Capítulo 6 Conclusiones

### Temperaturas de transformación

Las temperaturas de transformación determinadas por variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en el presente trabajo son:

	$\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$	$\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$
Zr-1Nb-0,1Sn-0,2Fe-0,06O	748°C	907°C
Zr-1Nb-0,1Sn-0,7Fe-0,06O	724°C	892°C
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,05O	735°C	905°C
Zr-1Nb-0,8Sn-0,6Fe-0,05O	712°C	917°C
Zr-1Nb-0,8Sn-0,2Fe-0,64O	741°C	973°C
Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe-0,64O	712°C	961°C

**Tabla 34** Temperaturas de transformación.

La influencia de los distintos aleantes sobre dichas temperaturas, correspondientes a estas aleaciones ricas en Zr, se puede resumir en :

- El Nb disminuye las temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ .
- El Sn disminuye la temperatura de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y aumenta la de la transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ .
- El Fe disminuye la temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y no modifica significativamente la temperatura  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ .
- El O aumenta la temperatura de la transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  y no varía significativamente la temperatura de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ .

**Fases presentes**

**Tratamientos térmicos a 850°C y 800°C**

- Los tratamientos térmicos a 850°C y 800°C fueron realizados dentro del campo  $\alpha + \beta$ .

-El Nb y el Fe migran a la fase  $\beta$ .

- Al templar las muestras desde 850°C o 800°C a temperatura ambiente la fase  $\beta$  transforma en una fase  $\alpha$  con una estructura tipo Widmanstätten.

**Tratamientos térmicos a 600°C.**

- A 600°C se observó una estructura tipo Widmanstätten, consistente en placas de fase  $\alpha$  y una región interplacas de fase  $\alpha$  sobresaturada en Nb y Fe.

- Se identificó  $Zr_3Fe$  en las muestras con bajo contenido de Sn y O.

Es importante determinar la influencia de los distintos aleantes en las temperaturas de transformación para definir las temperaturas involucradas en los procesos termomecánicos y los rangos de tolerancia en composición de los materiales. Al respecto, el presente trabajo nos permitió concluir que:

- Variaciones menores al 1 %at. de Nb y/o Sn modifican las temperaturas de transformación  $\alpha / \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta / \beta$ .

- Variaciones de 0,5 %at. Fe modifican significativamente la temperatura  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$

- Es necesario estudiar más detalladamente las fase intermetálicas presentes en estas aleaciones.

## **Apéndice A “Horno de Arco”**

Con el objeto de preparar las aleaciones utilizadas en este trabajo se rearmó un horno de arco marca Centor y se desarrolló e implementó el sistema de control de vacío y atmósfera de Argón de alta pureza. Asimismo se confeccionó el correspondiente instructivo de operación.

### **7.1. Uso del horno de arco tipo 'botón'**

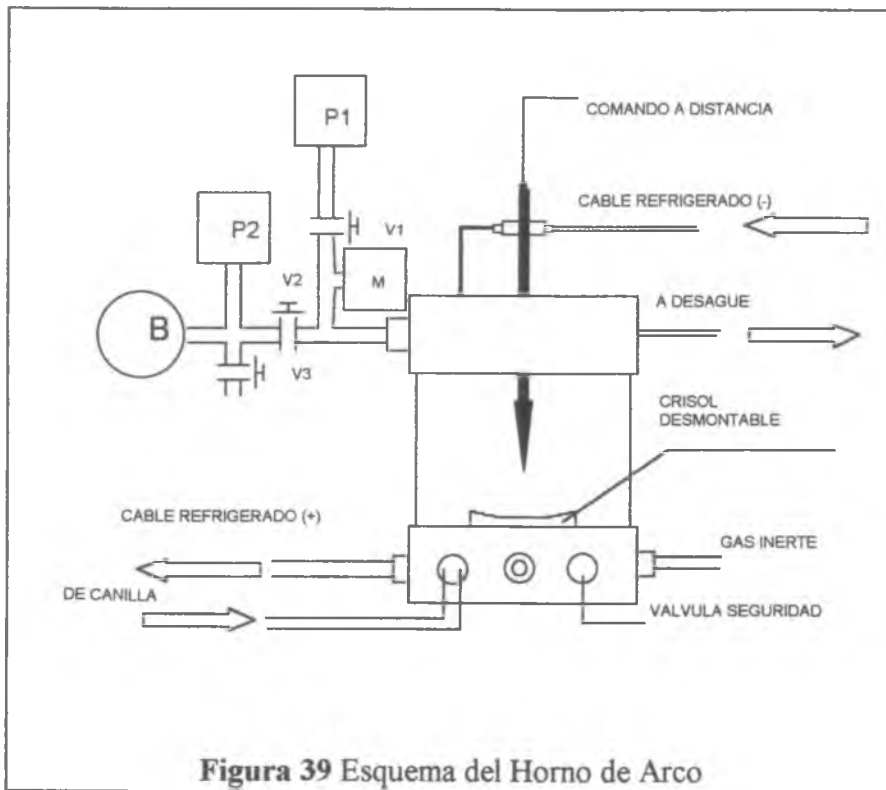
#### **7.1.1. Introducción**

El presente modelo de horno de arco tipo 'botón' es un equipo compacto, de fácil manejo que permite producir pequeñas muestras de metales fundidos de alta pureza.

El horno consta de un electrodo de tungsteno no consumible, sostenido por dos cabezales de bronce refrigerados y un crisol de cobre macizo que permite la extracción rápida del calor de solidificación. Todo el sistema se halla bajo una campana de vidrio pyrex que se llena con un gas inerte a una presión convenientemente elegida.

El ensamblado del equipo se completa con una fuente de potencia eléctrica, conductores eléctricos convenientemente refrigerados con agua, una bomba de vacío, el tubo de gas inerte, manómetros, válvulas y accesorios necesarios para las conexiones y uniones (Figura 39 y Figura 40).

De acuerdo al manual CENTOR del fabricante es posible obtener altas temperaturas (por arriba de 3500 °C).



**7.1.2. Características del equipo**

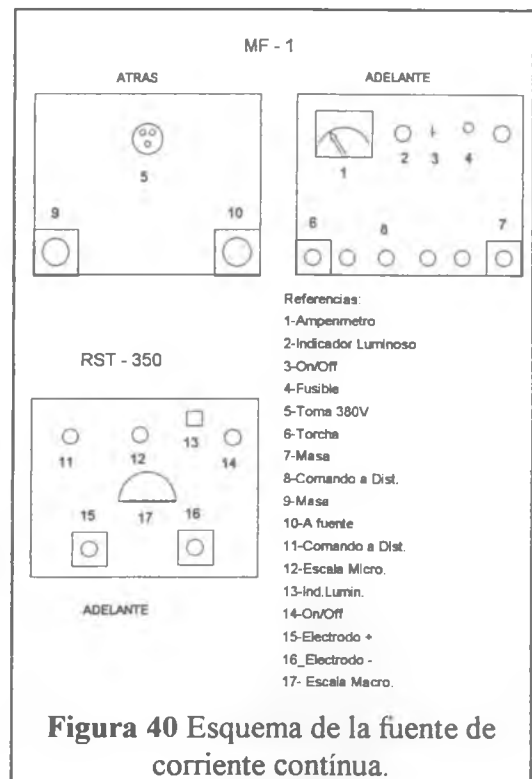
Temperatura de operación máxima 3500 °C

Presión del sistema en operación no menos de 0,3 KPa

Fuente de corriente continua de 300 A, 30 V

Agua para refrigeración 3,8 l/min a 3,5 Kg/cm<sup>2</sup> a 21 °C

Gas inerte argón o helio 0,5 a 2,5 l/min



## **7.2. Caracterización del horno**

Con el objetivo de caracterizar la posible incorporación de oxígeno durante la fundición de las muestras se procedió de la siguiente forma:

- 1) Se decidió usar como material de control la aleación comercial Zircaloy 4 (Zry-4).
- 2) Se realizaron 5 fundiciones de una muestra de Zry-4, retirando un testigo en la primera, tercera y quinta fundición. Las fundiciones se realizaron en las condiciones más desfavorables de absorción del oxígeno. Entre cada fusión se abrió el horno para dar vuelta la muestra (en operaciones normales la muestra se da vuelta sin abrir el horno).
- 3) Se analizó con un equipo Leco la cantidad de oxígeno presente en cada testigo y en una muestra del material inicial (Tabla 35)

Muestra	Oxígeno (ppm peso)	Diferencia
original	1479	
primera fusión	1544	65
tercera fusión	1634	90
quinta fusión	1672	38

**Tabla 35** Análisis de absorción de oxígeno durante la fundición

El total de oxígeno incorporado luego de 5 fundiciones es de 193 ppm peso.

## **7.3. Procedimiento para la operación del horno de arco (Instructivo general)**

Para operar el horno se deberá tener la precaución de usar máscara protectora para los ojos del tipo de las usadas en los procesos de soldadura.

Descripción de la secuencia de operaciones:

- i) Levantar el electrodo
- ii) Desabrochar las grampas que sostienen el crisol de cobre al horno y retirar el crisol.
- iii) Colocar los trozos del metal a fundir en la zona superior del crisol.
- iv) Colocar el crisol y asegurarlo con las grampas
- v) Abrir el circuito de agua de enfriamiento
- vi) Poner en funcionamiento la bomba de vacío.
- vii) Abrir la válvula de evacuación (V2).
- viii) Abrir la válvula V1 y encender el Pirani.
- ix) Esperar hasta que P1 marque  $< 8 \cdot 10^{-1}$  mbar ( $6 \cdot 10^{-1}$  Torr).
- x) Cerrar V1 y apagar el Pirani.
- xi) Ventear con gas inerte la cámara del horno con la válvula de evacuación abierta o sea aplicando la bomba de vacío. En caso de trabajar con materiales que incorporen O, se recomienda cerrar la válvula V2, llegar a 1 atmósfera de gas inerte y luego evacuar la cámara abriendo la válvula V2. Repetir 3 veces.
- xii) Cerrar la válvula de evacuación (V2)
- xiii) Abrir suavemente V3 y apagar la bomba de vacío
- xiv) Fijar un flujo de gas inerte tal que mantenga en el interior de la cámara la presión deseada.
- xv) Encender la fuente de potencia, regular la intensidad de corriente más conveniente para fundir el metal.
- xvi) Posicionar el electrodo cerca del material a fundir.
- xvii) Accionar el interruptor superior de encendido de arco, manteniéndolo apretado.

- xviii) Llevar el arco sobre todos los trozos de metal, formar el botón fundido.
- xix) Cuando se considera terminada la fundición soltar el botón superior de la torcha.
- xx) Apagar la fuente de potencia.
- xxi) Dejar enfriar y sacar la aleación fabricada.

Nota: En caso de fundir un material muy ávido de oxígeno es conveniente fundir previamente, un material que absorba el O que pueda llegar a quedar en la cámara.

#### **7.4. Limpieza del crisol**

Para limpiar el crisol se usa papel abrasivo al agua número 220 y una solución de ácido nítrico al 25%, teniendo particular cuidado de solo atacar la superficie superior, se enjuaga con agua, luego con alcohol y finalmente se seca.

## Apéndice B “Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura”

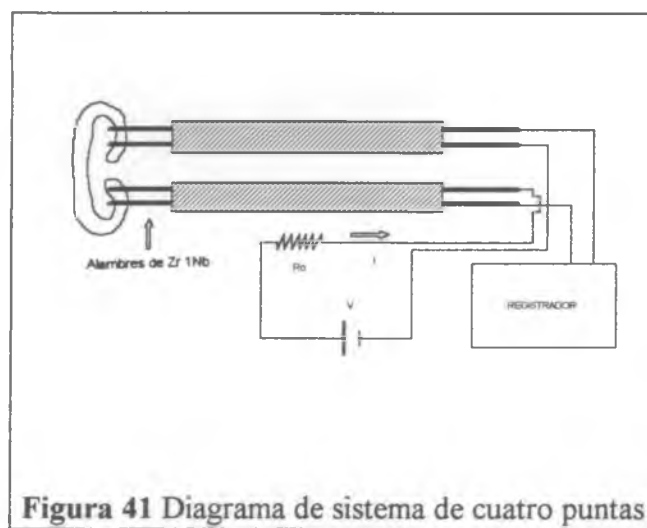
### 8.1. Reparación del Equipo

#### 8.1.1. Sistema de Cuatro puntas

Debido a fallas en el sistema de medición de la resistividad eléctrica. de cuatro puntas, se decidió reemplazarlo. Se seleccionaron como conductores cuatro alambres de Zr1%Nb. Se utilizó este material por ser similar a las aleaciones a medir y evitar de esta manera posibles contaminaciones.

Los alambres fueron previamente desengrasados con éter y aislados eléctricamente por medio de dos tubos bifilares de alúmina.(Figura 41).

Finalmente se los conectó por medio de “uniones a compresión” y a través de pasantes para vacío con el sistema de medición. Todos el conjunto de conductores, la muestra soldada a ellos y la termocupla se introducen en un tubo de vidrio de sílice conectado a un equipo de vacío.

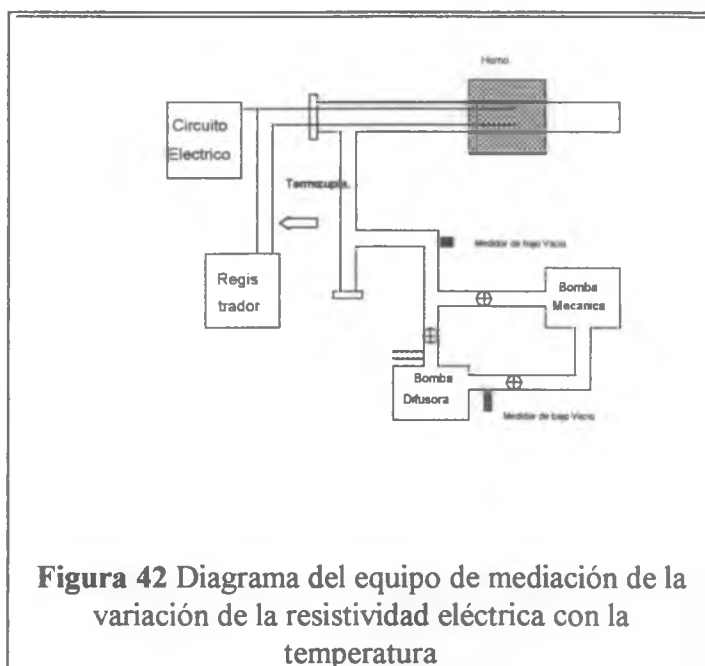


### 8.1.2. Termocupla

Debido a que se dañó la termocupla calibrada de Pt-Pt10%Rh, con la que se registra la temperatura de la muestra durante la experiencia de variación de la resistividad eléctrica, se decidió cambiarla. Para tal fin, la termocupla fue envinada en un tubo bifilar de alúmina y completado con una serie de anillos de alúmina que permiten protegerla mecánicamente y aislarla eléctricamente.

Luego fue necesario pasar la termocupla por dos pasantes de vacío y sellarlos de tal forma de lograr dentro del tubo de vidrio de sílice vacíos de  $10^{-4}$  Pascal (Figura 42)

El sellado de los pasantes fue realizado con estaño y luego recubierto con Poxipol transparente.



**Figura 42** Diagrama del equipo de mediación de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura

### 8.1.3. Horno

Debido a que el horno que se utilizó durante parte de los ensayos se quemó, fue necesario construir un nuevo horno eléctrico. Con tal fin se calculó la longitud de alambre de Kantall necesaria para obtener una potencia máxima de 20 W. Se cortó la longitud calculada de Kantall de 1,2 mm de diámetro. Se procedió a enrollarlo sobre un tubo de alúmina, finalmente se recubrió el enrollamiento con cemento de alúmina y se lo aisló con manta térmica.

Antes de poner el horno en uso regular se subió y bajó la temperatura del horno hasta 1100°C, a 5 °C/min., controlando la potencia por medio de un Variac.

## **8.2. Sistema de adquisición de datos**

Las mediciones de temperatura y resistividad se realizaron por medio de un software de adquisición de datos, diseñado y programado especialmente. Se utilizó como conversor analógico digital un registrador marca Honeywell modelo DPR 100 y se realizó la conexión por medio de un cable RS232 a la entrada serie de una computadora PC XT. El programa fue escrito en idioma Quick Basic, adquiere las señales de temperatura y tensión, y las gráfica en función del tiempo. Asimismo, guarda la información en un archivo ASCII el cual puede ser importado por numerosos programas de análisis de datos.

## **8.3. Caracterización de la entrada de oxígeno**

Para caracterizar el funcionamiento del horno y en particular la incorporación de oxígeno por las muestras en general, se realizaron cuatro mediciones de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en una muestra de Circonio comercial. La variación de la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ , que es extremadamente sensible al contenido de oxígeno (Figura 8), en nuestro caso dicha temperatura medida a través de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en cada medición indicó una incorporación de aproximadamente 1500 ppm at de O en cada experiencia.

## Referencias

- [1 ] Sabol G.P., "Development of a Cladding Alloy for High Burnup", Zirconium in the Nuclear Industry: Eight International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C.M. Eucken Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 227-244 (1989).
- [2 ] Franklin, D.G. and Lang, P.M., "Zirconium-Alloy Corrosion: A review Based on an International Atomic Energy Agency (IAEA) Meeting" en Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, C.M. Eucken y A.M. Garde Eds., ASTM, Philadelphia, pp3-32, 1991,
- [3 ]. Shewmon, P. G., *Transformations in metals*, Ed. McGraw-Hill Book Company, 1969.
- [4 ] Massalski, T.B., "Structure of Solid Solution", en *Physical Metallurgy*, Cahn, R.W., Haansen, P. Editors, 3er. Ed. I, cap. IV, 1983.
- [5 ]. Pelton, A.D., "Phase Diagrams", en *Physical Metallurgy*, Cahn, R.W., Haansen, P. Editors, 3ra ed., I, cap.VII, 325, 1983.
- [6 ] Abriata, J. y Bolcich, J.C., "The Zr (Zirconium) System", Bulletin of Alloys Phase Diagrams, 3(i), 28, 1982.
- [7 ] Xia, H.; Duclos, S.J.; Rouff, A.L. y Vohra, Y.K., "New High-Pressure Phase Transition in Zirconium Metal", Physical Review Letters 64 (2), 204-207, 1990.
- [8 ]. Abriata, J. y Bolcich, J.C., "The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagram 3 (1), 34-44, 1982.
- [9 ]. Abriata, J.P.; Bolcich, J.C. y Arias, D.E., "The Zr-Sn (Tin-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4 (2), 147-154, 1983.
- [10 ]. Roberti, L.A., "Sistema Circonio-Estaño, Diagramas de Fases y Transformaciones Asociadas", Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, FCEN, UBA, 1992.
- [11 ]. Arias, D. y Castillo Guerra, R., "Phase transition temperature in Zry-2", Journal of Nuclear Materials, 144, 196-199, 1987.
- [12 ]. Arias, D.; Palacios, T. y Turillo, C., "Composition of precipitates present in Zircaloy-2 and 4", Journal of Nuclear Materials, 148, 227-229, 1987.
- [13 ]. Menoni, C.; Palacios, T. y Arias, D., "Intermetallic Precipitates in Zyrcaoy-4 Alloys", Proc. International Conference on Solid-Solid Phase Transitions, Pittsburgh, 1981, Eds. H.I. Aaronson et al, The Metallurgical Society of AIME, New York, 763, 1982.
- [14 ]. Arias, D.; Granovsky, M.B. y Abriata, J.P., "The Fe-Zr (Iron-Zirconium) System" en *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, H. Okamoto (edit ), ASM Internationals, 467-472, 1993.

- 
- [15 ] Okamoto H., "Fe-Zr (Iron-Zirconium)", *Journal of Phase Equilibria*, 14 (5), p 652, 1993
- [16 ]Bhanumurthy, K. and Kale, G.B., *Scr.Metall.Mater.*, 28, pp 753-756, 1993.
- [17 ] Abriata, J.P, Garcés, J. y Versaci, R., "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7 (2), p. 116, 1986.
- [18 ]. Ivanov, O.S. y Grigorovich, V.K., "Structure and Properties of Zr Alloys", *Segunda Conferencia Internacional de Uso Pacífico de la Energía Atómica*, Ginebra, 34-51, 1958.
- [19 ]. Korotkova, N.V., "Phase equilibria in the Zr-Nb-Sn System", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally* 4, 202-208, 1990.
- [20 ] Markelov, V.A., Rafikov, V.Z., Nikulin, S.A., Goncharov, V.I., Shishov, V.N., Gusev, A.Yu. and Chesnokov, E.K., "Changes in the Microstructure of the Alloy of Zirconium with Tin, Niobium and Iron during Deformation and Heat Treatment.", *The Physics of Metals and Metallography*, Vol 77, 4, 380-387, 1994.
- [21 ]. Korotkova, N.V. and Lekseeva Z.M., "Topology of the Zr-Nb-Fe phase diagram in the range 500-800°C", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally* 3, 207-214, 1989.
- [22 ]Lekseeva Z.M and Korotkova, N.V., "Isothermal sections of state diagram of Zr-Nb-Fe in the temperature range 1600-850°C", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally* 1, 199-205, 1989.
- [23 ] Korotkova, N.V.; "Zirconium Corner of the Zr-Sn-Fe phase Diagram", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally*, Nro.5, pp206-213, 1990.
- [24 ] Tanner, L.V. y Levinson, D.W.; "The system zirconium-iron-tin" *Trans.ASM.*,vol.52, p 1115, 1960.
- [25 ] Kudryavtsev D.L., y Tregubov, I.A., "Zirconium corner of the phase diagram and properties of the alloys of the zirconium-iron-tin system" *Physical Chemistry of Zr Alloys [in Russian]*, Nauk, Moscow, 1968.
- [26 ]. Carlson, O.N. y Wilhelm, H.A., "The Zr-Sn Alloys System", *USAEC Report N° TID.5061*, 1951.
- [27 ]. McPherson, D.J. y Hansen, M., "The System Zirconium-Tin" *Trans. ASM*, 45, 915-931, 1953.
- [28 ]. Carlson, O.N. y Smith, J.F., "Effects of Interstitial on Phase Equilibria", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (3), 208-213, 1987.
- [29 ]. Abriata, J.P., "On Sample requirements for the correct determination of stable equilibrium Phase Diagrams", en *Alloy Theory and Phase Equilibria*, Ed. Farkas, D. and Dymant, F., ASM, 1985.
- [30 ] Miquet, A., Charquet, D. y Allibert, C.H., "Effect of Cr, Sn and O contents on the solid state phase boundary temperatures of zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, 105, 142-148, 1982.

- 
- [31 ] Danon, A. y Arias D., Sistema ZrSnNb, [Poster] Reunión Técnica del Circonio, Bariloche, 7-10 Diciembre de 1992.
- [32 ] Danon, A. y Arias D., Aleación Zr-Sn-Nb. Trabajos preliminares, XVII Jornadas metalúrgicas y II Encuentro Argentino de Cerámicos y refractarios, Bariloche 13-16 de Abril 1993.
- [33 ] Canay, M.G., “Estudio de las fases presentes en aleaciones de base Circonio Zr-Sn-Nb”, Seminario de Licenciatura en Cs. Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA, 1994. Aprobado abril 1994.
- [34 ] Canay, M.G., Arias, D., “Estudio de las fases presentes en aleaciones de base Circonio Zr-Sn-Nb”, poster presentado en el “Primer Simposio Bilateral Argentino - Norteamericano sobre Ciencia y e Ingeniería de Materiales”, 12-16 de noviembre, 1995.
- [35 ] Zou, Hood G.M., Roy, J.A., Schultz, R.J., Jackman, J.A., “The solid solubility of Fe in  $\alpha$ Zr: a secondary ion mass spectrometry study”, Journal of Nuclear materials, 210 pp 239-243, 1994.
- [36 ] Woo, O.T., Carpenter, G.J.C., Sawicki, J.A., MacEwen, S.R., “Zr-Fe Intermetallic precipitates and Fe partitioning in Zr-2,5%at.Nb”, Journal of Nuclear materials, 172, pp 71-76, 1990.