

TRANSFORMACIONES DE FASE A ALTA TEMPERATURA EN ZIRCALOY-4

C.MENONI - D. ARIAS

C.N.E.A.

Se determinó la temperatura de la transformación $\alpha + \text{segunda fase precipitada} \rightarrow \alpha + \beta + \text{segunda fase precipitada}$, y de la transformación de $\alpha + \beta + \text{segunda fase precipitada}$ en Zircaloy 4, mediante técnicas de resistividad eléctrica, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica. Se obtuvieron los siguientes resultados:

La transformación $\alpha + \text{segunda fase precipitada} \rightarrow \alpha + \beta + \text{segunda fase precipitada}$ ocurre entre 810°C - 830°C en experiencias de calentamiento y entre 780°C - 790°C en experiencias de enfriamiento.

La transformación $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \text{segunda fase precipitada}$ ocurre entre 830°C - 840°C en experiencias de enfriamiento, no pudiéndose detectar esta transformación en las experiencias de resistividad eléctrica durante el ciclo de calentamiento.

I. INTRODUCCION

El Zircaloy puro presente dos modificaciones alótropicas: Zr- α con una estructura cristalina hexagonal compacta y el Zr- β con una estructura cúbica centrada en el cuerpo. La fase α es estable hasta 862°C y la fase β desde 862°C hasta el punto de fusión.

Con la incorporación de aleantes, que para el caso del Zircaloy 4 es de 1,5 % de estaño en peso, 0,2 % de hierro en peso, 0,1 % de cromo en peso y 1000-1500 ppm de oxígeno, la aleación presenta la fase β estable hasta aproximadamente 1000°C y la fase α estable a partir de aproximadamente 800°C, existiendo un campo de dos fases $\alpha + \beta$ entre los 1000°C y los 800°C. El cromo y el hierro precipitan a partir de los 840°C con una composición correspondiente a la fórmula $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$ (1) (2) y una estructura cristalográfica del tipo ZrCr_2 (3).

En 1961, G. Ostberg (4) realizó uno de los primeros trabajos en Zircaloy 2, estudiando la transformación $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha$ con técnicas metalográficas, obteniendo la temperatura $T(\beta \rightarrow \alpha + \beta)$: 980°C - 985°C, para $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \text{segunda fase precipitada}$ $T(\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \text{s.f.p.})$: 880°C y para $\alpha + \beta + \text{segunda fase precipitada} \rightarrow \alpha + \text{segunda fase precipitada}$ $T(\alpha + \beta + \text{sfp} \rightarrow \alpha + \text{sfp})$: 780°C - 810°C, en un Zircaloy con 1700 ppm de oxígeno. Encontró que la segunda fase precipitada se forma en las interfases $\alpha - \beta$ durante el enfriamiento.

En 1970, R.A. Holt (5) ensayó un modelo de nucleación de la estructura α Widmanstätten, tendiente a explicar los mecanismos posibles asociados a una estructura Widmanstätten de tipo "parallel plate" (plateletas paralelas en un mismo grano β) y de un tipo "basketweave" (precipitación al azar de plateletas α en un grano β).

H.M. Chung y asociados (6) estudiaron por resistometría la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ en Zircaloy 2 y 4 con distintos tenores de oxígeno (entre

10^3 y $2,4 \cdot 10^4$ ppm), concluyendo que el comportamiento de la resistividad es independiente de la velocidad de enfriamiento y calentamiento entre $20^\circ\text{C}/\text{seg}$ y $150^\circ\text{C}/\text{seg}$ y que la temperatura de la transformación $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ en enfriamiento está alrededor de los 800°C .

III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La transformación de fase $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ se estudió con técnicas de resistividad, metalografía óptica, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica.

El material fue provisto por Teledyne Wah Chang Albany. Su composición química figura en la tabla N° 1.

Composición del alambre					
Sn	4,47			Fe	0,21
Cr	0,12			Zr	Balance
Contenido de impurezas en p.p.m.:					
Al	35	Hf	38	Ti	21
C	143	N	34	U	0,5
Cu	26	Ni	35	O	1230
H	8	Si	54		

Tabla N° 1

En las mediciones de resistividad se utilizó el método de cuatro puntas. Las probetas se construyeron doblando en forma de U un alambre de 1mm de diámetro de Zircaloy 4, en cuyos extremos se soldaron conductores del mismo material. Estos conductores se aislaron eléctricamente con vainas de alúmina y se prolongaron con otros de cobre. La probeta y sus contactos de Zircaloy 4 se construyeron de 60 cm de largo para evitar que la zona de unión con los conductores de cobre estuviera en la zona de temperatura; estos conductores se soldaron a cuatro pasantes aislados de una brida, utilizada para sellar el sistema de vacío del horno. Dos de los terminales de este sistema se conectaron a la fuente y los dos restantes a un registrador potenciométrico.

El circuito eléctrico estaba compuesto por una fuente regulada de tensión continua, a la que se le conectó en serie una resistencia varios órdenes mayor que la resistencia de la probeta para asegurar la constancia de la corriente.

El sistema de la probeta más la termocupla se colocó en un tubo de cuarzo que se conectó al equipo de vacío.

En el ciclo de calentamiento se elevó rápidamente la temperatura hasta los 500°C , a partir de los cuales se calentó con una velocidad prome-

dio de 100°C/h. El ciclo de enfriamiento se realizó con las mismas velocidades.

Cada una de las probetas se utilizó en solo dos experiencias sucesivas.

Para las observaciones metalográficas se cortaron trozos del alambre de Zircaloy 4 de 2cm de largo, los cuales, luego de limpiarlos y envolverlos en tantalio, se sellaron al vacío en cápsulas de cuarzo previamente limpiadas.

En los tratamientos térmicos de estas probetas se procuró reproducir las velocidades de calentamiento y enfriamiento antes usadas. Los sellados, junto con una termocupla se colocaron en el mismo horno de las experiencias de resistividad, y a distintas temperaturas del ciclo de calentamiento y de enfriamiento se sacaron uno a uno, templándose en agua.

Los alambres se pulieron electrolíticamente con una solución de butil cellosolve (90 %) y ácido perclórico (10 %). Para aumentar el contraste entre los granos se realizó una oxidación anódica (120 ml etanol; 70 ml agua destilada; 40 ml ácido láctico 85 %; 20 ml glicerina; 10 ml ácido fosfórico 85 %; 4 gr ácido cítrico).

Las probetas observadas con la microsonda electrónica y con el microscopio electrónico de barrido se pulieron mecánicamente y luego se las atacó con una solución de agua, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en las siguientes proporciones: 50: 47: 3. Se usó esta forma de pulido en vez del electrolítico por disolver este último los precipitados.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En la figura Nº 1 se puede ver la variación de resistividad correspondiente a un ciclo de calentamiento y enfriamiento. En ambas curvas se pueden diferenciar tres zonas:

- i) desde temperatura ambiente hasta 800°C aproximadamente: dominio de la α fase
- ii) a partir de aproximadamente 1000°C está presente la fase β ; si extrapolamos el valor de resistividad de ambas fases a una misma temperatura se puede ver que $\rho_{\alpha} > \rho_{\beta}$
- iii) entre 800°C y 1000°C nuclea y crece la fase β a expensas de la fase α , siendo el valor de $\rho_{\alpha+\beta}$ una combinación de los valores de ρ_{α} y ρ_{β} a través de una ley no determinada.

En los ciclos de enfriamiento, alrededor de 840°C, se observa un punto de inflexión. Esta característica se asocia con la nucleación y crecimiento de la segunda fase precipitada.

El material sin tratamiento térmico presenta una estructura α recristalizada, con la segunda fase precipitada distribuida homogéneamente.

En la gráfica de resistividad correspondiente al ciclo de calentamiento, figura N°2, se observa que la temperatura de la transformación α + segunda fase precipitada $\longrightarrow$ α + β + segunda fase precipitada está entre 810°C - 830°C. En las metalografías, dicha transformación se manifiesta alrededor de los 840°C. A esta temperatura se observan pequeñas agujitas en algunos bordes de grano α , lo que indica que parte del material estuvo en fase β y que al templarse transformó en α Widmanstätten. La segunda fase precipitada está aún distribuida homogéneamente.

Con el microscopio electrónico de barrido se observa que la segunda fase precipitada está presente a 880°C, no así a 890°C.

A 920°C la estructura consiste en α + β ; la segunda fase precipitada ya se ha disuelto. En la figura N°2, se puede ver que durante el ciclo de calentamiento, la técnica de resistividad no es sensible a la disolución de los precipitados.

Alrededor de 980°C - 1000°C tiene lugar la transformación α + $\beta \rightarrow \beta$. Esto se observa en base a metalografías, las que presentan una estructura α Widmanstätten de tipo "basketweave".

En la figura N°3 se graficó la variación de resistividad de un ciclo de enfriamiento. Las metalografías corresponden a probetas que se calentaron hasta 1100°C (fase β) y se templaron a medida que se disminuía la temperatura.

A 1020°C, el material en fase β , transforma al templearlo en α Widmanstätten de tipo "basketweave".

Alrededor de 1000°C, la resistividad comienza a aumentar, lo que indica la aparición de α .

A 880°C se observa una estructura mixta de granos α más α Widmanstätten. Los granos α al crecer han ido rejeando el Cr y Fe, hecho que se presenta como un punteado alrededor de los bordes de grano. Una distribución similar se observa en los bordes de la α Widmanstätten. Mediante el análisis con microsonda electrónica se comprobó que estas zonas corresponden a segregaciones de Cr y Fe (Foto N°1).

Alrededor de los 840°C se manifiesta en la curva de resistividad la transformación α + $\beta \longrightarrow$ α + β + segunda fase precipitada como un apartamiento de la ley de tipo sigmoidal característica del ciclo de calentamiento. En las metalografías obtenidas con el microscopio óptico y electrónico de barrido se observa esta transformación alrededor de 830°C, la segunda fase precipitada se encuentra en los bordes de grano α así como también en zonas que originariamente fueron bordes de una aguja. Los análisis con la microsonda electrónica, muestran que los precipitados están compuestos por Cr y Fe y que han crecido en las zonas donde segregaron dichos aleantes, (Foto N°2).

La Foto N°3 obtenida con el microscopio electrónico de barrido, muestra a los precipitados ubicados a lo largo del borde de una aguja α Widmanstätten. Su tamaño aproximado es de 3 μ .

A 780°C tiene lugar la transformación α + β + segunda fase precipi-

tada $\longrightarrow \alpha$ + segunda fase precipitada, como se observa en la figura N°3. La segunda fase precipitada se encuentra distribuída en forma inhomogenea en los bordes de grano y en el interior de los mismos. En la Foto N°4, obtenida con la microsonda, se observan los precipitados compuestos por Cr y Fe agrupados en colonias y la correspondiente del microscopio electrónico de barrido (Foto N°5) muestra algunos precipitados que crecieron en una zona donde hay segregación de soluto.

Las temperaturas de transformación encontradas a partir de las curvas de resistividad son menores que las halladas mediante técnicas de análisis metalográfico. Esta discrepancia se debe a que para poder detectar la transformación en las metalografías es necesario que el porcentaje transformado sea un 5 % del total.

V. CONCLUSIONES

Las temperaturas correspondientes a las transformaciones de fase del Zircaloy 4, halladas en el presente trabajo mediante la técnica de resistividad son:

α + seg. fase prec. $\longrightarrow$	$\alpha + \beta$ + seg. fase prec.	810°C - 830°C
$\alpha + \beta$ + seg. fase prec. $\longrightarrow$	α + seg. fase prec.	780°C - 790°C
$\alpha + \beta$ $\longrightarrow$	$\alpha + \beta$ + seg. fase prec.	830°C - 840°C

La temperatura de disolución de los precipitados es de 890°C, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

Se encontró Cr y Fe segregado en los bordes de las plateletas Widmanstätten, aún en material templado con una velocidad de 30°C/seg desde 1050°C (fase β). En las probetas templadas con mayor velocidad, no se pudo determinar la existencia de dichas segregaciones por ser el tamaño de las plateletas del orden del micrón, que es el límite de resolución de la microsonda electrónica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ARIAS y PALACIOS - Determinación de la composición química de la segunda fase precipitada del Zircaloy 4. Trabajo presentado en la VI Reunión Científica y I Encuentro Latinoamericano.
- (2) RAO P.- WALKER J.L.- KOCH E.F. - General Electric Company - Technical Information Series - N° 76CRD183
- (3) VERSACI e IPOHORSKY - Observación de la subestructura de Aleaciones de Zr por microscopía electrónica de transmisión - Trabajo presentado en la VI Reunión Científica y I Encuentro Latinoamericano.
- (4) OSTBERG - Metallographic Study of the Isothermal Transformation of β Phase in Zircaloy 4- Jernkontorets Annaler
- (5) HOLT - The β α Phase Transformation in Zircaloy 4 - Journal of Nuclear Materials 35, 1970
- (6) CHUNG H.M. - GARDE A.M. - KASSNER T.F. - Report ANL 75-78 (1975)

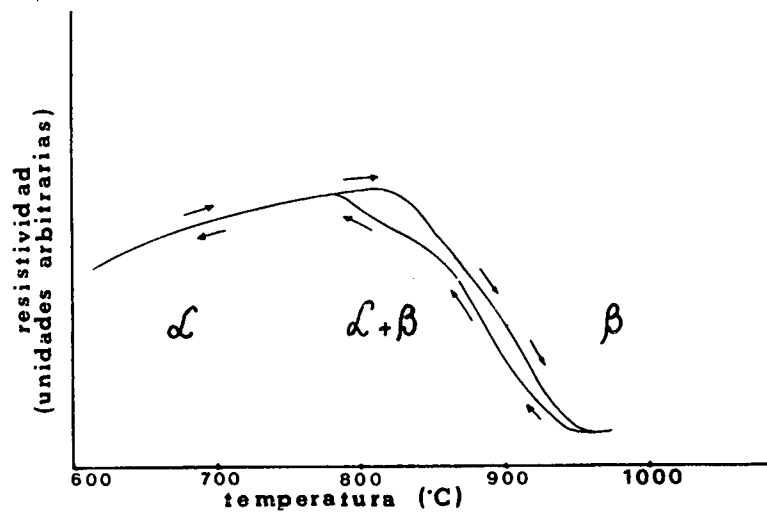


Figura N°1 - Variación de la resistividad con la temperatura en ambos ciclos: calentamiento y enfriamiento.

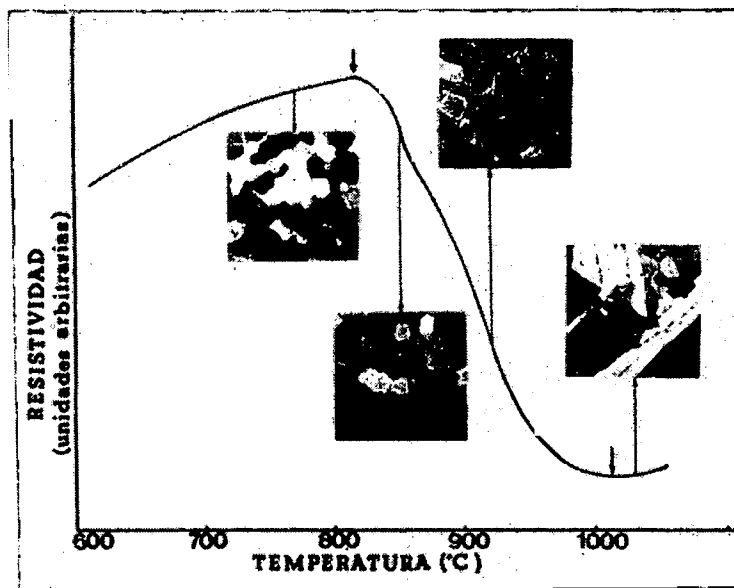


Figura N°2 - Ciclo de calentamiento
Aumento de las metalografías 500x

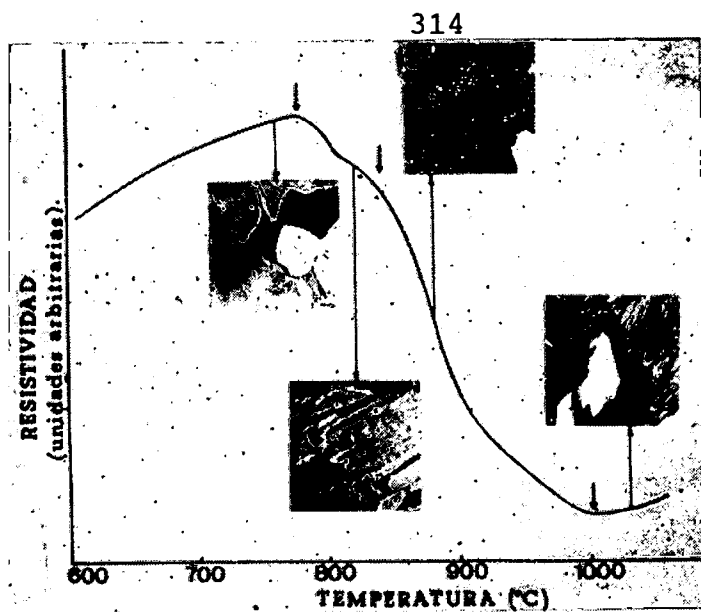


Figura N°3 - Ciclo de enfriamiento
Aumento de las metalografías 500x

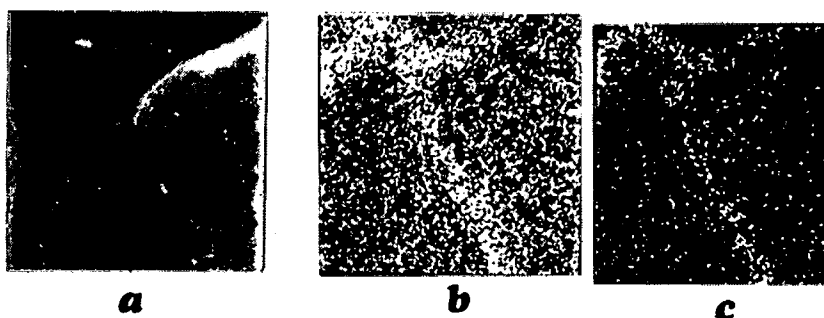


Foto N°1 - 380°C - (20x20) μ
a) imagen electrónica- b) Cr - c) Fe

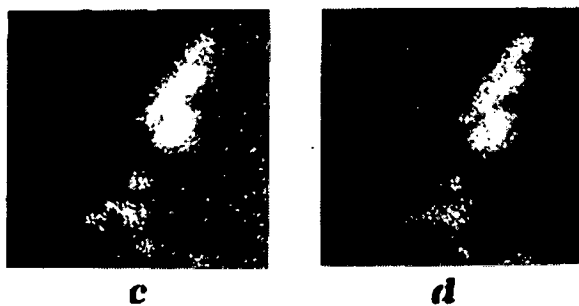


Foto N°2 - 830°C - (20x20) μ
c) Cr - d) Fe



Foto N°3 - 880°C - 8600x

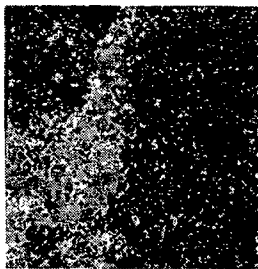
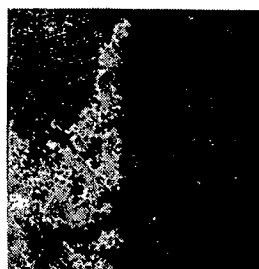
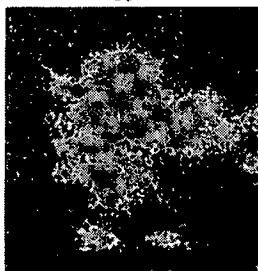
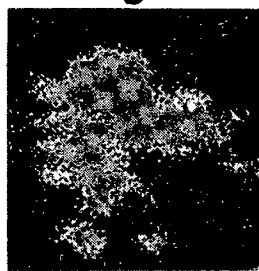
***a******b******c******d***

Foto N°4 - a) 760°C - Cr - (20x20)μ
 b) 760°C - Fe - (20x20)μ
 c) 780°C - Cr - (20x20)μ
 d) 780°C - Fe - (20x20)μ

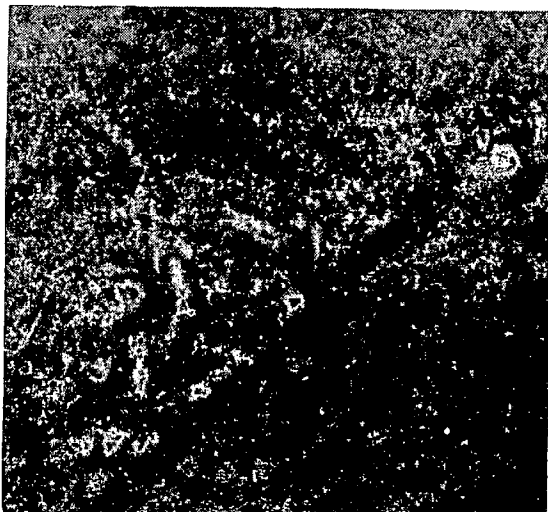


Foto N°5 - 780°C - 2600x