

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 2	ARO 1981

04.81.19

CNEA-NT 1/81-

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

FABRICACION DE MONOCRISTALES DE Zr- α

L.I. Nicolai y S.N. Balart

N. Varela y R.H. de Tandler

Departamento de Materiales

Buenos Aires

ARGENTINA

ACLARACION

El contenido de esta publicación es parte sustancial de la Tesis de Licenciatura que la Sra. Nilda Varela presentará en el Departamento de Física de la FCEyN, UNBA.

Dicha tesis se realizó en el Grupo Difusión, Departamento de Materiales de CNEA, bajo la dirección de la Dra. R.H. de Tandler.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I: OBTENCION DE MONOCRISTALES DE Zr- α	3
I.1 Ciclados Térmicos	4
Material de partida	4
Trabajo experimental	5
Resultados	8
I.2 Fusión zonal mediante electron-beam, bajo gradiente térmico controlado	12
I.3 Nota breve sobre el uso de los monocristales	14
CAPITULO II: REVISION BIBLIOGRAFICA	15
BIBLIOGRAFIA	27

INTRODUCCION

La fase α del Zr es estable a temperatura ambiente y hasta 862°C. Es una fase anisotrópica, de estructura hcp, con un valor de la relación $c/a = 1,592$ a 20°C (1), menor que el valor ideal.

En la fase α del Zr difunden a muy alta dilución solutos metálicos rápidos. Son los metales de transición del primer período largo Cr Mn Fe Co y Ni, de los metales nobles el Cu y un alcalino-térreo, el Be. El coeficiente de heterodifusión es para esos solutos desde (Cr) 4×10^3 a (Co) 5×10^6 veces mayor que la autodifusión del solvente medida a la misma temperatura. Los coeficientes de difusión de solutos sustitucionales en cambio, no difieren en más de un orden de magnitud de la autodifusión del solvente.

La heterodifusión rápida sugiere - como en otros solventes (2,3) - la operatividad de un mecanismo diferente del mecanismo de autodifusión y difusión de sustitucionales. Se supone que el soluto disolvería disociativamente ocupando si tios sustitucionales e intersticiales* en la red del Zr. Aún cuando la fracción de átomos en posición intersticial fuera muy pequeña, la difusión intersticial es muy rápida y sería la dominante en el coeficiente de heterodifusión medido (4).

Como nueva contribución a la dilucidación de los meca nismos se intenta determinar el sentido y magnitud de la ani tropía, estudiando la heterodifusión en monocristales de Zr- α , en las direcciones paralela y perpendicular al eje c. Se in

* Se trataría de posiciones vinculadas estrechamente con la configuración intersticial.

tentará encontrar valores de la energía de activación y factor de frecuencia en esas direcciones. Ello permitiría además conocer con precisión la influencia de la transición de fase del Zr en la difusión de los distintos solutos.

A 862°C el Zr transforma a la fase β , de estructura bcc, estable hasta la temperatura de fusión.

La fabricación de monocristales de Zr- α se ve enormente dificultada por la presencia de la transformación de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$. Varias técnicas han sido ensayadas por diferentes autores (Capítulo II). En este informe se describe el trabajo realizado con tal fin en nuestro Laboratorio y se presentan los resultados obtenidos utilizando una de esas técnicas de fabricación: ciclado térmico alrededor de la temperatura de transformación de fase.

CAPITULO I : OBTENCION DE MONOCRISTALES DE Zr- α .

En el curso de un anterior estudio de difusión de impu_{re}zas en Zr (5), se observó la importancia del recocido inicial en fase β seguido de la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$ y de un recocido prolongado en lo alto de la fase α , para la obtención de una estructura α policristalina de grano grande y bien estabilizada. Se encontró como óptimo el siguiente tratamiento térmico (ciclo alrededor de la temperatura de transformación):

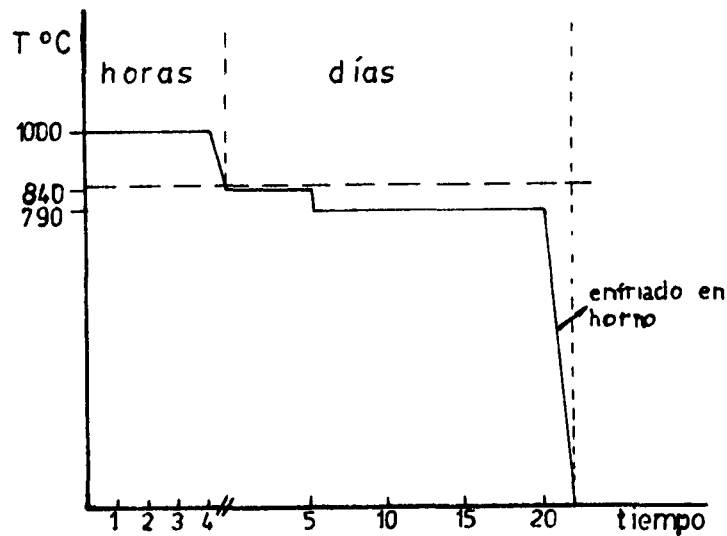


Fig.1: Tratamiento térmico para la obtención en Zr- α de una estructura policristalina de grano grande y bien estabilizada (5).

Tres muestras que fueron sometidas dos veces a este ciclo con un recocido intermedio en fase α^* dieron como resultados un monocristal y dos bicristales. Estas muestras eran cilindros de ~ 1 cm de diámetro y $\sim 0,5$ cm de espesor.

Con este resultado y con el estímulo de la revisión bibliográfica se decidió ensayar el método de ciclado térmico para la fabricación de monocristales destinados a estudios de anisotropía en heterodifusión (6).

Por otra parte se disponía de una barra de Zr que había sido sometida a fusión zonal por electron-beam en el intento de obtener monocristales por este método (7,8,9).

A continuación se describe en detalle cada uno de estos intentos.

I.1 Ciclados Térmicos (CT)

Se denomina ciclado térmico al tratamiento térmico total, consistente en la sucesión de varios ciclos.

Las experiencias se hicieron en muestras semejantes a las mencionadas más arriba, por responder esa geometría a las necesidades del trabajo de difusión.

Material de partida: Las muestras empleadas fueron cortadas de una barra de sección circular de Zr 99,99% de pureza,

* Nota: i) Los recocidos intermedios para cada una de las muestras fueron respectivamente: 10,8 días a 847°C , 15 días a 805°C y 18 días a 775°C .

ii) En lo sucesivo se denominará CT0 al tratamiento térmico descrito.

fabricada por Atomergic Chemetals Corp. N.Y., U.S.A. La Tabla 1 contiene el análisis de impurezas provisto por el fabricante para este material.

Tabla 1

Zr 99,99% de pureza, Atomergic Chemetals Corp. N.Y., U.S.A.: análisis de impurezas (ppm).

Al	Na	Mg	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Si	Cr	Ni	Zn
5,0	<0,1	<0,1	0,12	1	1,5	0,2	<0,1	2,0	2,2	5	0,8	0,9	0,86
Ga	Nb	Mo	Pd	Ag	In	Sn	Sb	W	Pt	Au	Pb		
<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Las muestras eran cilindros de 1,27 cm de diámetro y de 0,6 a 1 cm de espesor.

Trabajo experimental:

Antes del tratamiento térmico las muestras se pulían con papeles abrasivos 400 y 600 y electrolíticamente en solución de butil-cellosolve y ácido perclórico 90:10. Se desengrasaban con éter etílico en ebullición y se enjuagaban con agua destilada.

Los tratamientos térmicos se realizaron en tubos de cuarzo sellados con Ar. Para evitar la reacción con el cuarzo a alta temperatura, las muestras se colocaron en naveci-llas de Ta envueltas en cilindros de hoja de Ta. Para dismi-nuir los riesgos de contaminación, las navecillas se lavaron en éter en ebullición, los tubos se limpiaron con mezcla sul-focrómica caliente, se enjuagaron con agua destilada y seca-ron en estufa a 70°C. Previamente a la introducción del Ar, el tubo, evacuado hasta 4×10^{-7} mm Hg, se desgasó y purgó va-rias veces con Ar y se cargó con una presión tal que a la tem-peratura de recocido existiera una pequeña sobrepresión

($\sim 1,2$ atm).

Los recocidos se hicieron en un horno tubular, marca Adamel, tipo Chevennard-Joumier, cuyo plateau en el perfil de temperatura es de 7 cm de largo y su regulación $\pm 1^\circ\text{C}$.

Sólo en algunos casos un mismo tubo contenía más de una muestra.

La temperatura se medía con una termocupla de Pt-Pt10% Rh, colocada en el centro del plateau y solidaria con uno de los tubos. La disposición adoptada para el recocido era tal que las navecillas de Ta estaban contenidas en el plateau del horno.

La inspección de las muestras después de cada recocido se hizo por observación metalográfica en microscopio óptico, con luz polarizada. Para ello, las muestras se pulieron como se indicó más arriba. La orientación de los cristales que por su tamaño se consideraron favorables para su uso se determinó mediante diagramas de Laue por reflexión.

Los cinco ciclados térmicos realizados, denominados CT1 a CT5 están diagramados en la Fig.2.

En el primer ensayo - CT1 - fue reproducido exactamente el esquema del ciclado CT0, para una de las muestras (Zr H-2) y se suprimieron los enfriamientos al aire y puestas en horno a temperatura para la otra (Zr At-2).

Las modificaciones impuestas en los ciclados sucesivos, inspiradas en otros autores (Capítulo II), tuvieron por objeto favorecer el crecimiento de un único cristal en toda la muestra y reducir la duración del ciclado.

La primera de esas modificaciones consistió en suprimir el recocido intermedio en fase α sustituyéndolo por un ciclo (CT2).

Desde CT3 cada ciclado consistió en tres ciclos y para cada ciclo la temperatura de recocido en fase β fue elevada a 1200°C; ello favorecería la tendencia hacia el crecimiento de un único cristal β . El recocido en α fue reducido a una sóla etapa a 835°C, de 5 - 10 días de duración en los dos primeros ciclos, más prolongada (15 - 20 días) en el tercero (CT3 y CT4). En CT5, el último recocido en α fue más breve, nuevamente 5 - 10 días. La nitidez de las manchas en los diagramas de Laue reveló igual perfección en los cristales crecidos en CT5 y en los anteriores recocidos.

En CT2, CT3 y CT4 los descensos a temperatura ambiente anteriores al descenso final fueron por accidentes en el suministro de energía, se produjeron siempre en el curso de uno de los recocidos en α y parecen no haber influido en los resultados al ocurrir más allá de 5 - 10 días de dicho recocido (Resultados, Tabla 2).

Resultados.

Al finalizar el recocido la superficie de las muestras apareció brillante - excepto Zr At-7 y Zr At-10 - y es posible observar a simple vista, por sus distintos niveles, los antiguos granos β . La superficie aparecía estriada. Cambiando el ángulo de incidencia de la luz se vieron con distintas tonalidades los distintos granos α .

En dos casos (Zr At-7 y Zr At-10) hubo fallas en la soldadura de los tubos y la superficie de las muestras apareció cubierta de óxido gris opaco. En estos dos casos no se desarrolló la estructura α de grano grande y estabilizada.

Las muestras resultaron sustancialmente en mono, bi, tri y tetracristales.

De cada muestra ciclada se obtuvo al menos un grano utilizable como monocristal, excepto en las que hubo una falla del tratamiento.

En síntesis, hasta ahora este método proveyó de monocristales de diámetro 0,45 cm a 1,27 cm y espesor 0,6 cm a 0,8 cm.

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos para cada muestra.

Las Figs.3 (a) y (b) son macrografías de un bicristal y un tetracristal obtenidos. Se señalan los granos que en esas muestras fueron aislados como monocristales.

En la Fig.4 representamos en el triángulo estereográfico unidad las orientaciones de los monocristales obtenidos. Para casi todos aquellos casos en que toda la muestra fue un

único cristal, el ángulo entre el eje del cilindro y el eje c es aproximadamente 30°.

Una cualidad muy importante de los cristales crecidos por ciclado térmico es su estabilidad estructural debida a los prolongados recocidos en alto de α . El aspecto de las manchas en los diagramas de Laue (Fig.5) revela la perfección de estos monocristales.

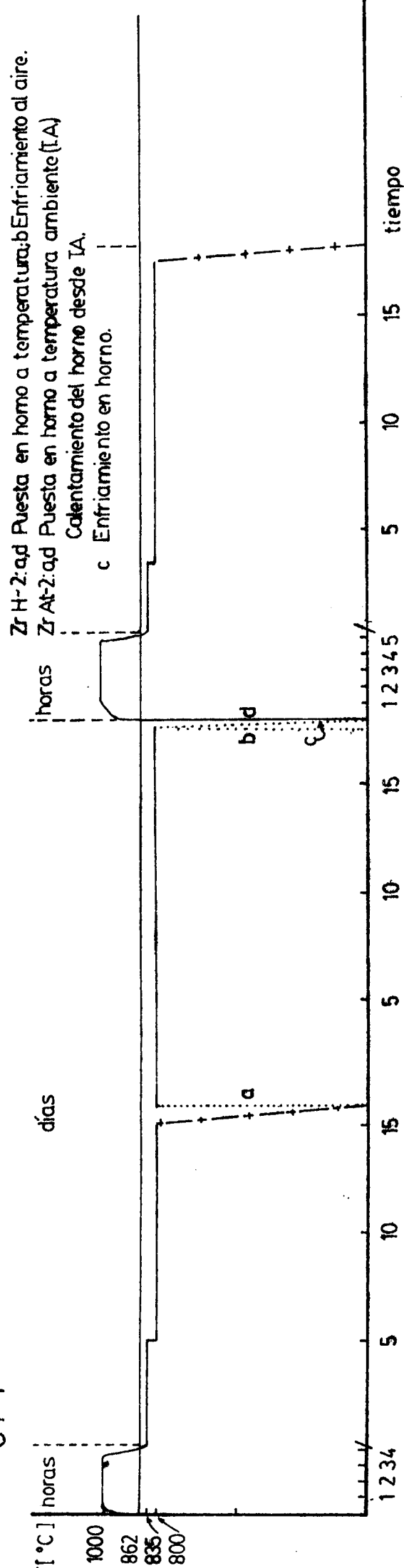
Tabla 2

Resultados obtenidos para cada muestra con el método de ciclado térmico.

Ciclado	muestra	número de monocristales extraídos	comentarios
CT1	Zr H-2	2	Zr 99,99% de pureza. Leico Ind. Inc. N.Y. USA. Presentó hidruros.
	Zr At*-2	1	
CT2	Zr At-3	3	La presencia de un poro en la muestra frenó el crecimiento. Espesor de la muestra: 1 cm
	Zr At-4	1	
	Zr At-5		
CT3	Zr At-G	Toda la muestra es un monocristal	Falla en la soldadura del tubo
	Zr At-7		
CT4	Zr At-8	1	Recocida en vacío. Apparente falla en la soldadura del tubo
	Zr At-9	Toda la muestra es un monocristal	
	Zr At-10		
CT5	Zr At-11	1	
	Zr At-12	Toda la muestra es un monocristal	
CT0	Zr SEBV	2	Zr crystal-bar Zr 99,99% de pureza. Leico Ind. Inc. N.Y. USA
	Zr 49	Toda la muestra es un monocristal	

* En la denominación de las muestras At identifica al Zr fabricado por Atomergic Chemetals Corp. N.Y. USA.

CT 1



CT2

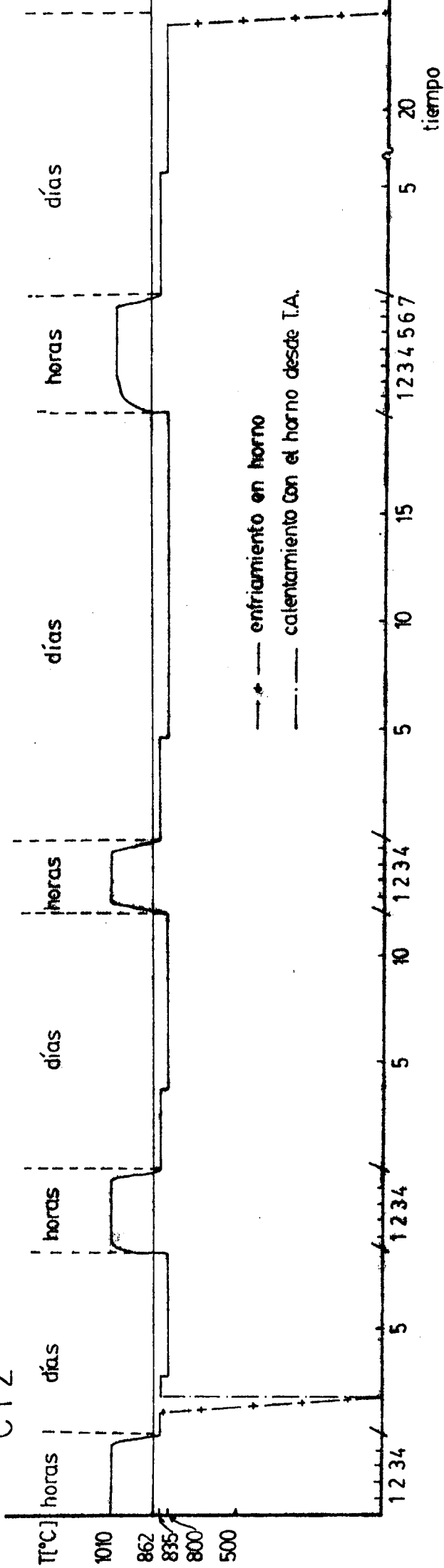
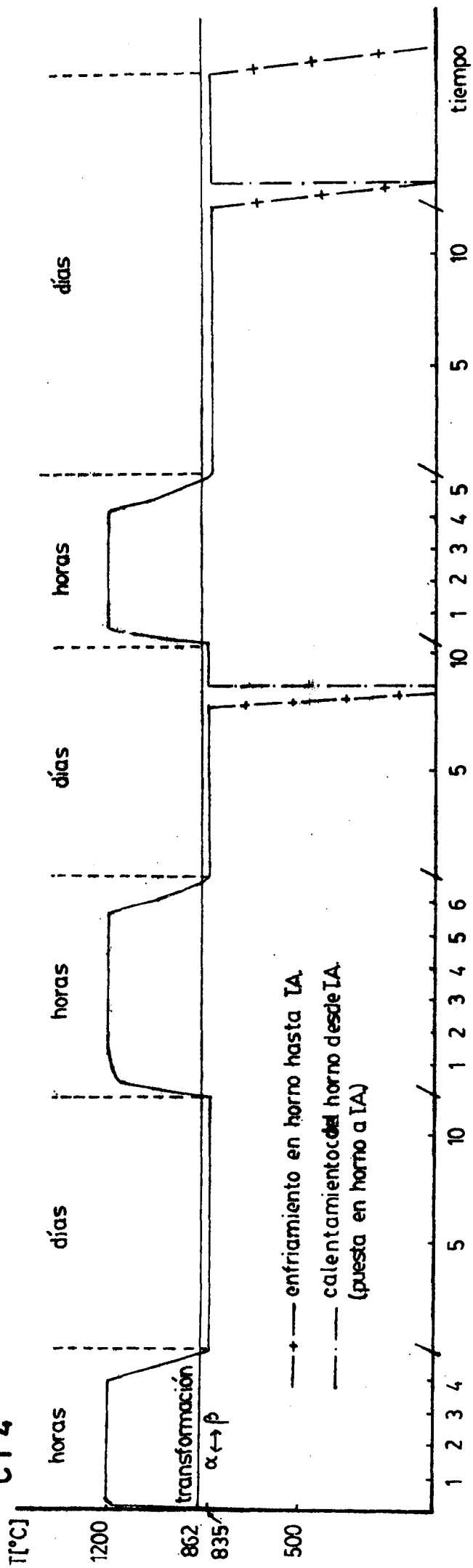
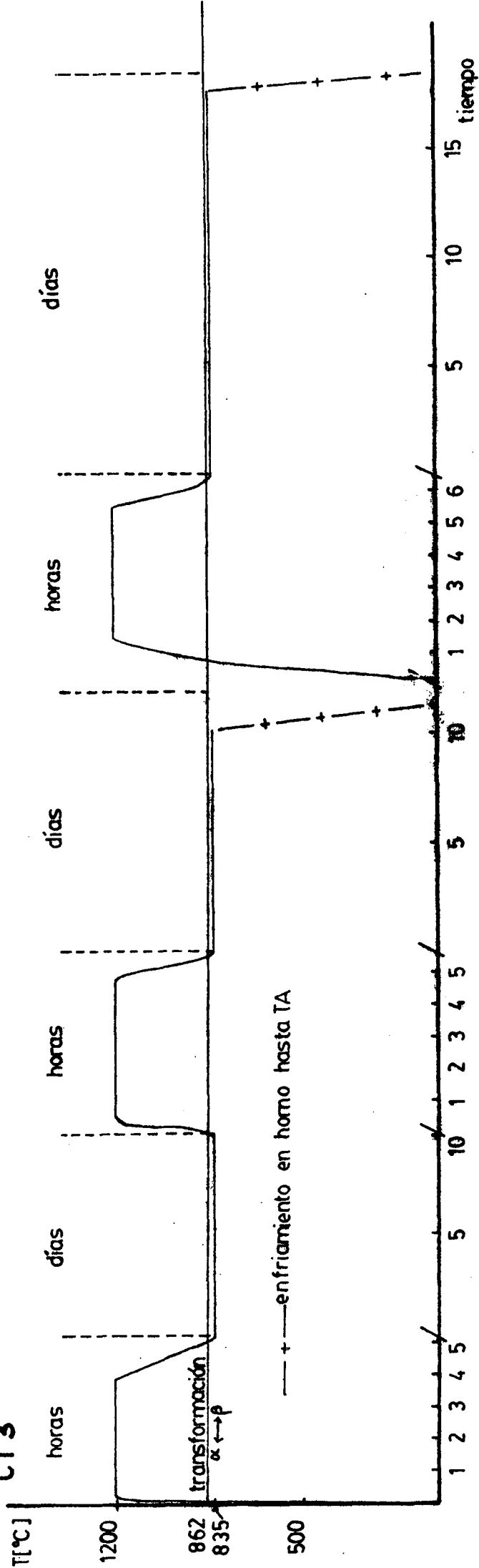


FIGURA 2 (cont.)

CT 4

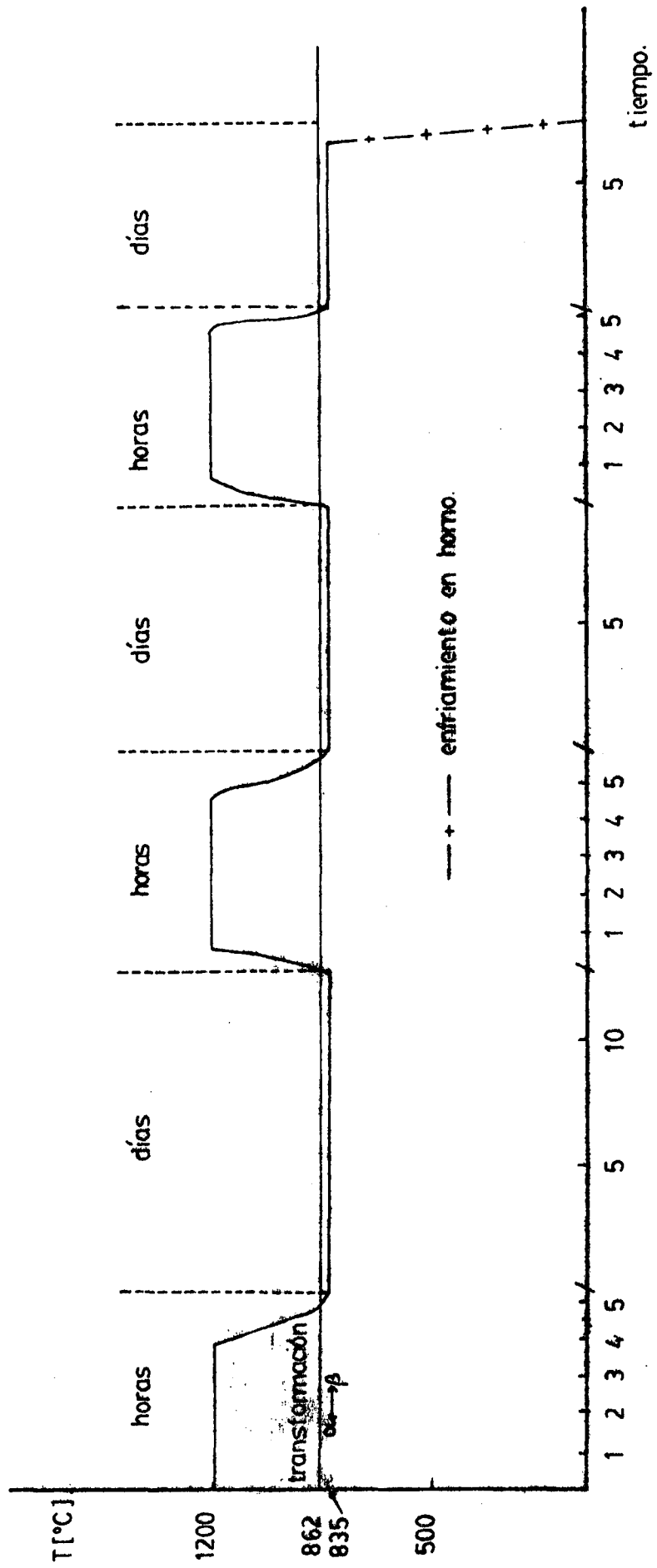


CT 3



CT 5

FIGURA 2 (cont.)



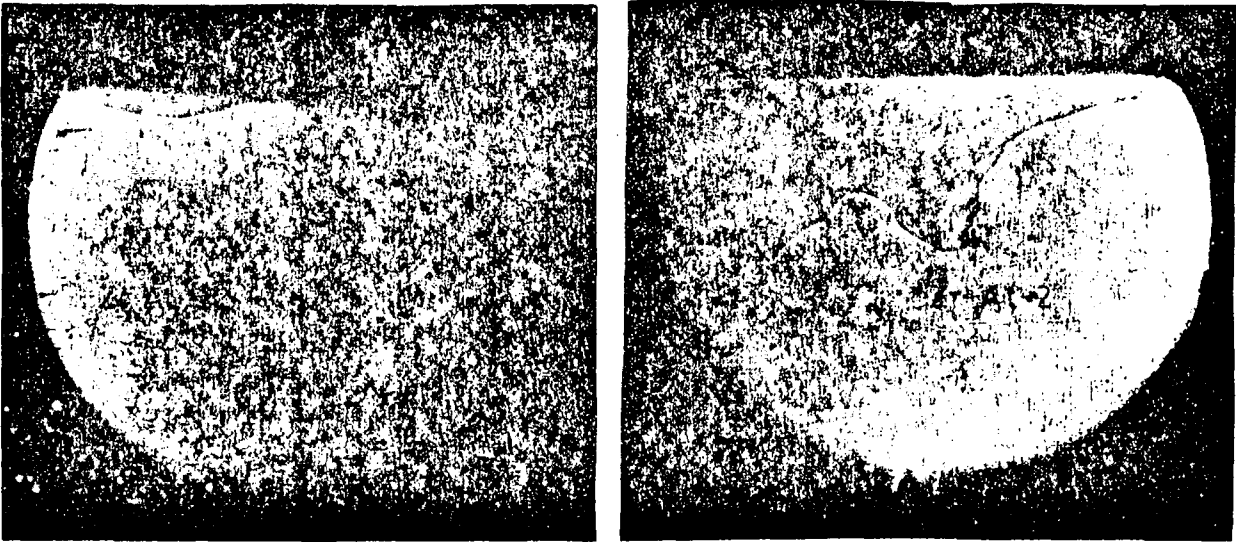


Fig.3 (a) Macrografía de ambas superficies del bicristal Zr At-2. (6,2 x) Pólido electrolítico. El nombre está dibujado sobre el grano utilizado como monocristal.

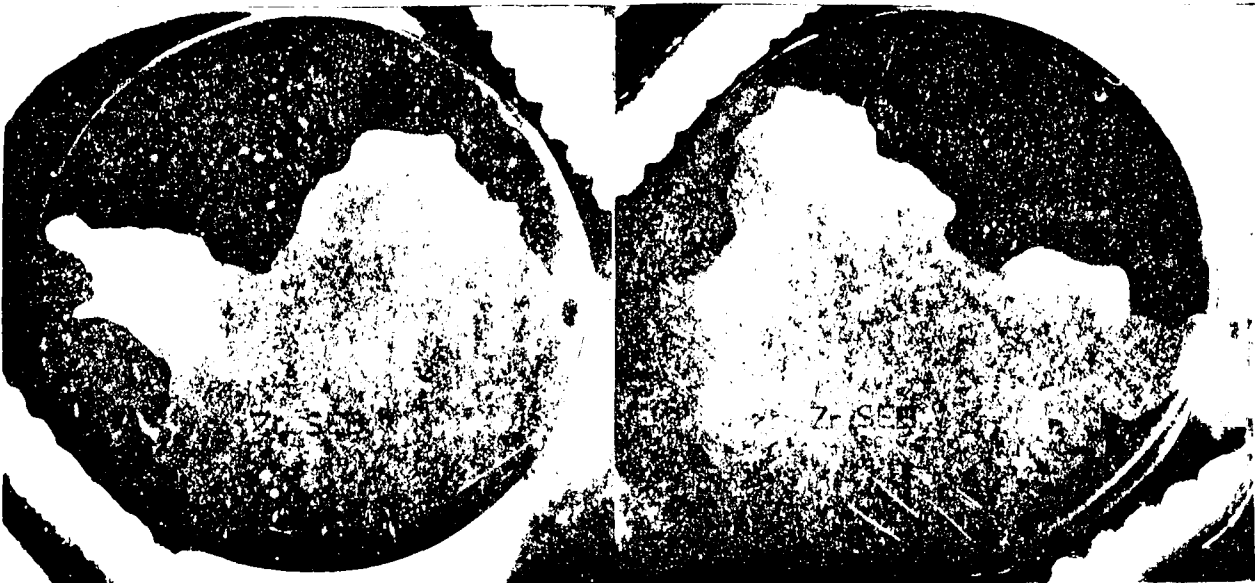


Fig.3 (b) Macrografía de ambas superficies del tetracrystal Zr SEBV. (6,2 x) Pulido electrolítico y oxidación epitáxica térmica. Están dibujados los nombres de los granos aislados como monocristales.



Fig.4 Orientaciones de los monocristales obtenidos, representadas en el triángulo estereográfico unidad. $\circ$: Toda la muestra es un monocristal.

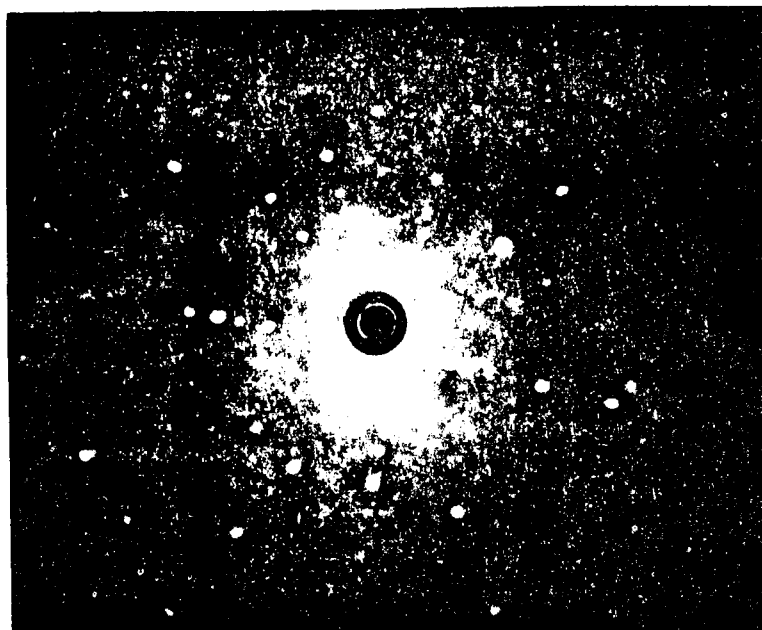


Fig.5 Diagrama de Laue del grano aislado como monocristal en la muestra Zr At-2. La mancha central corresponde a la dirección $[11\bar{2}0]$.

I.2 Fusión zonal mediante electron-beam, bajo gradiente térmico controlado.

Se intentó reproducir esta técnica (8 -10) en el Departamento de Materiales (C.A.C.), con anterioridad a la realización de este trabajo (7).

Se obtuvo como resultado, en una barra de 75 cm de longitud y 0,64 cm de diámetro (~ 25 cm fue la longitud barrida por el electron-beam), una zona monocristalina de aproximadamente 15 cm de longitud.

Esa zona fue separada del resto de la barra por corte con electroerosión y se sacaron diagramas de Laue en ambos extremos, en la sección transversal. Los diagramas coincidieron y la orientación corresponde al eje c perpendicular al eje del cilindro. Las manchas del diagrama de Laue muestran una estructura tensionada (Fig.6).

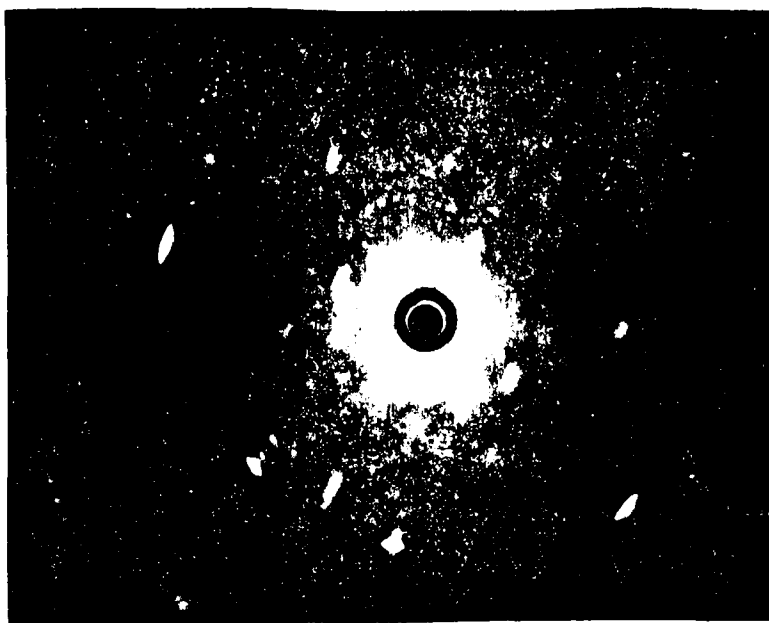


Fig.6 Diagrama de Laue de la zona monocristalina obtenida por fusión zonal.

Para eliminar esas tensiones y obtener una estructura estable se decidió repetir el tratamiento mencionado por Akhtar (820°C, 5 días) (8-10).

Se cortaron de ambos extremos y centro de la barra cinco muestras de 0,5 cm de longitud. Una de ellas fue recocida a 820°C 5 días. Durante este tratamiento hubo recristalización que dió como resultado un tricristal. Para observar la evolución de la recristalización, otras dos muestras de los extremos de la barra fueron recocidas 100 min a 792°C y 14 min a 799°C respectivamente. Una tercera extraída del centro de la barra fue recocida también a 799°C durante 15 min. En el recocido de 100 min. se produjo recristalización total dando nuevamente un tricristal. Los recocidos más cortos mostraron recristalización parcial, con granos creciendo generalmente desde el borde de la muestra,

En base a estos resultados fue sugerida la idea de que el recocido de eliminación de tensiones debería hacerse a muy bajas velocidades de calentamiento. El propósito sería evitar la generación de nuevas tensiones por el choque térmico producido al introducir las muestras en el horno a altas temperaturas.

Se ensayó, con resultado promisorio, el siguiente recocido: calentamiento a 0,5°C/min desde temperatura ambiente hasta 820°C, 3 días a 820°C y enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. La muestra se conservó monocristalina. El diagrama de Laue por reflexión reveló una estructura libre de tensiones y con la misma orientación que la original. Parece razonable suponer que no hubo recristalización sino solamente un proceso de eliminación de tensiones en la estructura original.

I.3 Nota breve sobre el uso de los monocristales.

Para preparar las muestras de difusión, los monocristales fabricados fueron orientados en un goniómetro de doble giro y tallados por electroerosión.

Se obtuvieron así muestras prismáticas cuyo eje era perpendicular o paralelo al eje c.

Cada par de muestras orientadas, destinadas a un dado ensayo de difusión se preparó a partir de un mismo monocristal o de dos monocristales extraídos de una misma muestra (Tabla 2). De este modo, ambas probetas para difusión provienen de la misma barra de Zr y tenían igual historia térmica.

Se diseñó y realiza actualmente un dispositivo para tallar los prismas descritos, por abrasión en un torno de precisión.

La máquina de electroerosión y el torno empleados son respectivamente: SERVOMET, modelo SMD, fabricada por METALS RESEARCH LTD., Cambridge, Inglaterra y SCHAUBLIN, Tipo 102-80, BEVILARD, Suiza.

CAPITULO II: REVISION BIBLIOGRAFICA

Varias técnicas de fabricación de monocristales de Zr- α han sido ensayadas y están descritas en la literatura.

Las técnicas utilizadas se pueden dividir en dos grupos: aquellas que parten del estado sólido y las que parten de la fase líquida.

A.- En estado sólido

- Recocidos en fase α .
- Deformación crítica y recocido.
- Ciclados térmicos a través de la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$.
- Transformación de fase localizada bajo gradiente térmico controlado.

B.- A partir de la fase líquida

- Fusión zonal mediante electron-beam, bajo gradiente térmico controlado.

Se presenta a continuación una revisión bibliográfica sobre el tema. Se resume en ella la descripción por cada autor del método utilizado y de los resultados obtenidos. Se reproduce en las tablas y denominaciones de los materiales empleados la nomenclatura usada por cada autor.

A 1 (11) Recocidos en fase α ,

- Material de partida: Zr crystal bar, Westinghouse Grado 1.
- Tratamientos previos: Maquinado para dar forma pris-

mática a las barras. Pulido manual, químico y electrolítico. Método de obtención de grandes cristales α : Recuece en vacío dinámico de 10^{-6} mm de Hg para evacuar el hidrógeno proveniente de la descomposición de hidruros de Zr. La temperatura del recocido es 840°C y la duración 7 días, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 100°C/hora .

- Resultados: Obtiene en el mejor de los casos granos de sección cuadrada de 0,64 cm de lado y de 1,27 cm de longitud, con un rendimiento de 1 cada 4 o 5 muestras procesadas.

A 2 (12) Deformación crítica y recocido. Ciclados térmicos.

- Material de partida: Zr I, Zr preparado por el método de Van Arkel y recibido como agujas laminadas. Zr II, Zr recibido como agujas de Van Arkel. Zr III, Zr Kroll deahafniado y vuelto a fundir.

Tabla de impurezas (ppm)

Impureza	Zr I	Zr II	Zr III
Hidrógeno	80	≤ 26	25
Oxígeno	80	≤ 10	3000
Nitrógeno	130		150
Hierro	220	6000-8000	600
Níquel		100	12
Cromo		100	100
Hafnio			190

- Tratamientos previos: Pulido mecánico y pulido químico o electrolítico.

- Métodos de crecimiento de grandes cristales α : - Deformación crítica y recocido. Placas laminadas y recocidas se traccionan en la dirección paralela a la de laminación (la deformación es sólo por deslizamiento). Para deformaciones del 2% se obtuvieron los mayores cristales. El recocido posterior

a la tracción es de 50 hrs. a 820°C, lográndose cristales pequeños (algunas centésimas de cm^2).

- Ciclados térmicos. Recuece en β y continúa con un largo recocido en α (90 hrs.) a 820°C. La velocidad de enfriamiento desde β es de 150°C/h. Inmediatamente después de la transformación algunos de los cristales α obtenidos son imperfectos. Muestran subestructura de poligonización que no es visible después del recocido en alto de α : existe un crecimiento de ciertas orientaciones a expensas de otras. Por otra parte, durante el largo recocido en alto de α observa el crecimiento de ciertos granos α a expensas de zonas de tamaño de grano notablemente menor. Sugiere que el crecimiento preferencial de ciertos granos corresponde a un grado de perfección mayor en la red. La repetición del ciclo permite obtener cristales de tamaño cada vez más grande. Resultados:

1 ciclo : tamaño de grano promedio 0,2 cm
2 ciclos: tamaño de grano 0,5 cm
3 ciclos: tamaño de grano mayor que 1 cm.

Estos resultados se obtuvieron con Zr I. No hubo resultados positivos para los materiales de menor pureza (Zr II y Zr III).

A 3 (13) Ciclados térmicos.

- Material de partida: (a) Zr crystal-bar como-depositado, grado reactor. (b) Zr crystal-bar fundido por arco y forjado.

Tratamientos previos: Las barras originales son maquinadas en forma de prismas de sección 1,3 cm^2 y 5,1 cm de largo.

- Método para la obtención de grandes cristales α : Para el material (a) se repitió el método descrito en (12). Para el material (b), en los casos en que no se obtuvieron grandes granos con el método de recocido en α , se ensayaron ciclados térmicos a través de la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$, como indica el gráfico que aparece en la Fig.7. El enfriamiento lento hasta temperatura ambiente (100°C/h) al fin del último recocido en α evita que la muestra se tense.

Tabla de impurezas (ppm)

Elemento	Crystal-bar como-recibido, grado reactor	Crystal-bar recocido para eliminar hidrógeno	Crystal-bar como-recibido, fundido por arco	Fundido por arco, recocido para eliminar hidrógeno y ciclado térmicamente
Oxígeno	235	200	190	185
Carbono	110		30	
Nitrógeno	6		6	5
Hidrógeno	40	2	46	1
Aluminio	40		20	
Calcio	30		30	
Cromo	30		30	
Cobre	20		25	
Hafnio	320		320	
Hierro	220	230	75	
Magnesio	6		8	
Manganeso	5		6	
Molibdeno	<10		10	
Níquel	40		30	
Plomo	10		9	
Silicio	20		30	
Estaño	8		15	
Titanio	< 5		<20	
Vanadio	<20		<20	

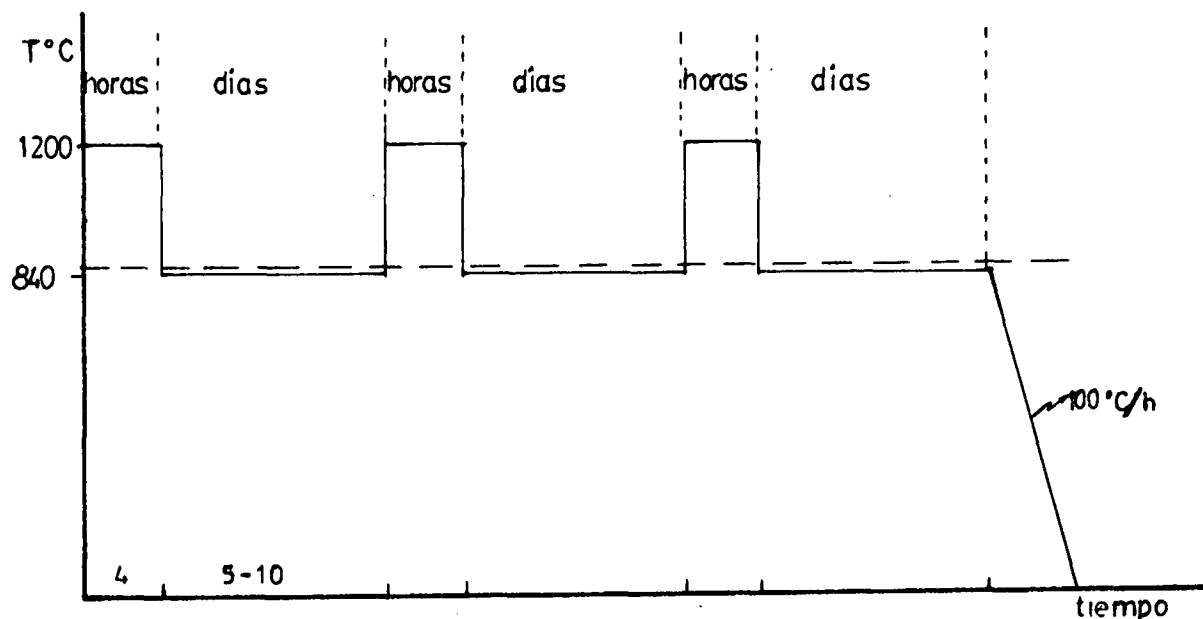


Fig.7 Diagrama del ciclado térmico descrito por Rapperport (13). En este diagrama el ciclo se repite tres veces; Rapperport indica que se repite "varias veces".

- Resultados: Para el material (a), granos de aproximadamente 0,6 cm de largo que ocupan toda la sección de la barra, libres de tensión. Presentan todas orientaciones semejantes. Para el material (b), repitiendo varias veces el ciclo, tal como se ve en el gráfico, se obtuvieron granos grandes que ocupan la sección transversal de la barra. La diferencia de tratamiento con el trabajo de Langeron y Lehr (12) es el pasaje rápido, en este caso, por la temperatura de transformación de fase.

A 4 (14) Ciclados térmicos.

- Material de partida: Circonio-ioduro, fundido por arco, en forma de láminas de 0,31 cm de espesor.

Tabla de impurezas

Impureza	O	H	Fe	Hf	Pb	I	Ni	Cl	Al
ppm en peso	130	5	230	98	23	28	200	39	30

- Tratamientos previos: Laminación en frío a 0,1 cm de espesor y corte de chapas rectangulares con el eje mayor para lelo (tipo A) o perpendicular (tipo B) a la dirección de laminación.

- Método de obtención de grandes cristales α : Se reali zaron los ciclados térmicos representados en la Fig.8.

Los recocidos en α se hicieron en una zona del horno que presentaba un gradiente de 11,8°C/cm que resultó en un gra diente térmico en las muestras.

- Resultados: A partir del tercer ciclo, el crecimiento de grandes cristales α depende de la existencia de una estructura de bambú gruesa en β , anterior a la última transformación $\beta \rightarrow \alpha$. El único efecto observado del recocido final en

alto de α es la eliminación de la subestructura presente en los granos inmediatamente después de la última transformación $\beta \rightarrow \alpha$. Esta subestructura consiste en dos variantes de la transformación que poseen un plano basal común desorientado $10,5^\circ$ respecto del eje c. Se discute la naturaleza de la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ y el posible efecto sobre la misma del gradiente térmico en las muestras, conduciendo a la iniciación de la transformación en un extremo del espécimen y al subsiguiente movimiento de la interfase $\beta \rightarrow \alpha$ a lo largo de la muestra.

Las dimensiones de las muestras y el tamaño de los granos β y α que el autor presenta en su publicación (14) no son coherentes entre sí.

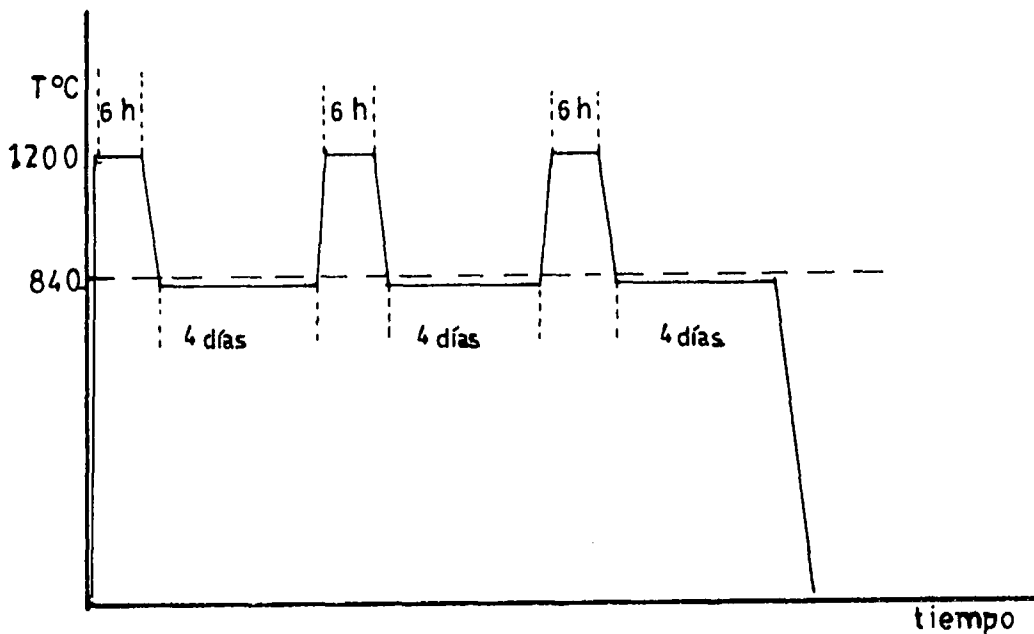


Fig. 8 Diagrama del tratamiento térmico de tres ciclos empleado en la producción de grandes cristales de Zr- α , (14).

A 5 (15) Ciclados térmicos

- Material de partida: Circonio Kroll.
- Tratamiento previo: Laminado y recocido 2 hrs. en α .

Tamaño de grano en esta etapa 0,001 cm a 0,004 cm.

- Método: Varios ciclos térmicos a través de la temperatura de transformación de fase. Fue necesario realizar el tratamiento térmico en vacío dinámico para evitar la formación de hidruros. Se muestra a continuación el gráfico correspondiente a un ciclo. Este fue repetido cuatro veces.

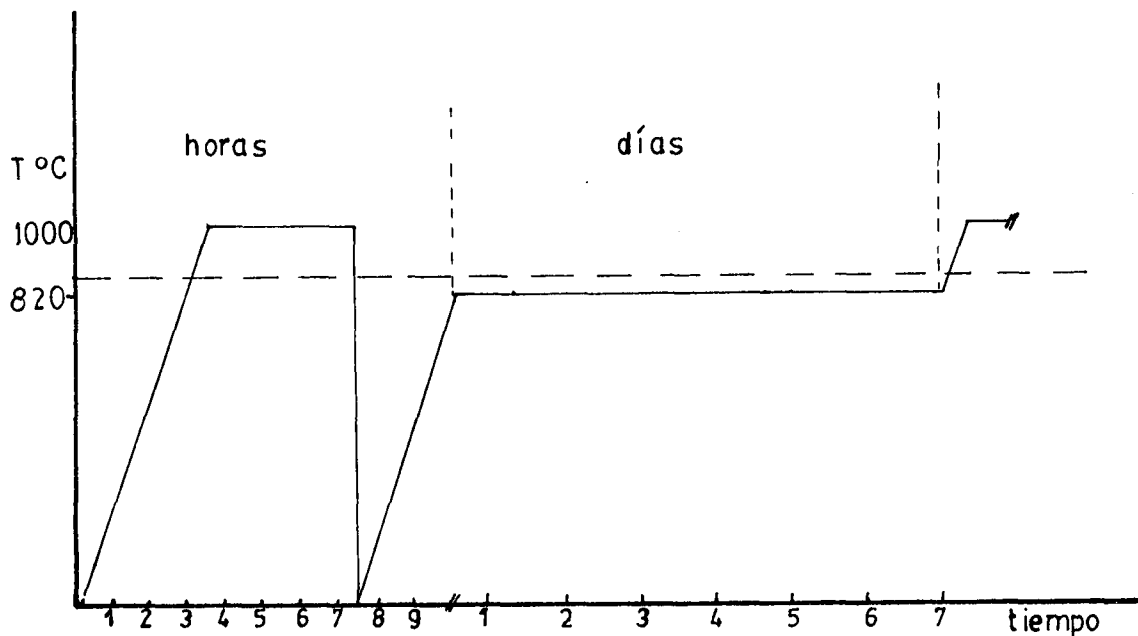


Fig.9 Diagrama representando el ciclo descrito en (15).

Después del recocido en fase β , las muestras fueron templadas en agua reteniendo el vacío.

- Resultados: Después de cuatro ciclos se obtuvieron granos de 0,5 μm , libres de tensión.

A 6 (16) Transición de fase localizada.

Se presenta un método alternativo para la obtención de monocristales de Zr α y sus aleaciones, con las ventajas fundamentales de su rapidez y del mayor tamaño de los cristales obtenidos.

- Material de partida: Zr-ioduro de alta pureza, fundido por arco o depositado y laminado.

- Método: El material, en forma de planchuelas, se pasa a través del electron-beam, que produce un calentamiento de 1000°C a 1400°C en todo el ancho de la planchuela, en una zona de altura menor que 0,1 cm. La conducción térmica y las pérdidas por radiación determinan un gradiente térmico de 300°C/cm en ambos lados de la zona calentada. La velocidad de avance de la zona caliente es de 0,2 a 5 cm/h. La experiencia se realiza en vacío de 2×10^{-7} Torr o mejor.

- Resultados: Se obtuvieron monocristales de 0,1 cm de espesor con un área de alrededor de 10 cm², a partir de cintas de 0,1 a 0,3 cm de espesor x 1,0 a 2,5 cm de ancho x 10 a 25 cm de longitud.

A 7 (17) Transición de fase localizada, bajo gradiente térmico controlado.

- Material de partida: Utiliza Zr Kroll dehafniado.

Tabla de impurezas (ppm)

Al : 50-60	Ni <10
B : 2	Pb <10
C <100	Si: 45
Cr < 35	Ti <20
Cu 17	
Fe : 100	
Hf <200	H ₂ : 3.5
Mg : 10	N ₂ : 17
Mn : 18	O ₂ : 520-700

- Método: Para localizar la transición de fase se utilizó un dispositivo que permite llevar a β una zona de la muestra y desplazar la interfase β/α a velocidad controlada. El calentamiento es por inducción. Se optimizaron los parámetros en juego: gradiente térmico y velocidad de avance de la

interfase. La temperatura de la zona caliente se fijó en 1400°C. Se usaron cuatro velocidades diferentes combinadas con cuatro gradientes térmicos diferentes.

- Resultados: Para una sección de la barra de 0,4 cm x 0,4 cm se obtuvieron cristales α de 0,5 cm a 10 cm de longitud. Para cada gradiente térmico se encontró una velocidad óptima, para la cual el tamaño de los monocristales es máximo. No fue posible determinar valores de los parámetros estudiados, que permitieran hacer crecer cristales con el eje c paralelo o perpendicular a la dirección de crecimiento. Sin embargo, para el siguiente par de valores (gradiente: 200°C/cm y velocidad: 12,5 cm/h), la orientación de los monocristales obtenidos es tal que el plano (10 $\bar{1}$ 0) es perpendicular dentro de los 10° a la dirección de desplazamiento de la interfase. Algunos monocristales presentan subestructura, generalmente aquellos obtenidos usando gradientes térmicos elevados.

B.- Crecimiento desde la fase líquida, por fusión zonal mediante electron-beam, bajo gradiente térmico controlado.

La diferencia fundamental entre este método y los discutidos anteriormente (métodos A), reside en que la fase β es obtenida aquí desde el líquido, mientras que en los anteriores es un resultado de la transformación $\alpha \rightarrow \beta$. Esto resulta en una rápida velocidad de crecimiento, aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que en (13, 17 y 16) (9).

B 1 (18)

- Material de partida: Barras de Zr-ioduro, sometidas a forjado rotativo. Diámetro : 1.1 cm.

- Método y resultados: Se trata de experiencias preliminares de purificación de Zr, realizadas con esta técnica, que

dieron como resultado monocristales de $Zr-\alpha$ de hasta 5 cm de longitud que ocupan casi la mitad de la sección transversal de la barra. Los diagramas de Laue mostraron menor perfección que en los cristales obtenidos con la técnica de transformación de fase localizada (16).

B 2 (8, 9)

- Material de partida: Zr crystal-bar, en forma de barras de 0.45 cm de diámetro.

- Método: Se empleó la técnica de purificación zonal mediante electron-beam. La velocidad de desplazamiento fue entre 12 cm/h y 20 cm/h, con un gradiente térmico de 400°C/cm a 500°C/cm. La experiencia se realizó en vacío dinámico de 10^{-5} Torr. Los cristales así obtenidos estaban fuertemente tensionados, según indicaba el asterismo en las manchas del diagrama de Laue. Se realizó un recocido posterior durante 5 días a 820°C, bajo vacío dinámico mejor que 2×10^{-6} mm Hg.

- Resultados: Se obtuvieron así cristales libres de tensión de hasta 20 cm de longitud y en casi todos los casos de longitudes entre 8 cm y 10 cm. Su contenido de oxígeno fue de 120 ppm - 130 ppm.

(10) Discusión sobre la naturaleza de las transformaciones $\alpha \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \alpha$ en Zr.

En experiencias en que las muestras fueron sometidas a la transformación $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ por ciclado térmico, existen evidencias que probarían que aún la transformación relativamente lenta $\beta \rightarrow \alpha$, es una transformación por corte. Las relaciones cristalográficas observadas (19, 20) son las propuestas por Burgers (21).

Esos resultados se comparan con los obtenidos cuando la fase β madre se forma desde el líquido. Se concluye que:

- 1) La transformación $\beta \rightarrow \alpha$ es de tipo masivo cuando la fase β madre crece desde el líquido.
- 2) La transformación $\beta \rightarrow \alpha$ es frecuentemente del tipo corte (cumple con las relaciones de Burgers) cuando la fase β madre es producto de una transformación anterior $\alpha \rightarrow \beta$. Se sugiere que la subestructura originada en la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ influiría en que la siguiente transformación $\beta \rightarrow \alpha$ sea de corte.
- 3) La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ es masiva.

La Tabla 3 es una síntesis de los distintos métodos empleados y de los resultados obtenidos en la elaboración de grandes cristales α .

Tabla 3

Métodos y resultados obtenidos en la elaboración de grandes cristales de Zr alfa

Método	Material de partida		Resultados: Tamaño de grano.	Observaciones	Referencias
	Zr Original	Geometría			
Deformación crítica y recocido.	Agujas laminadas de Zr Van Arkel Agujas de Zr Van Arkel Zr Kroll	Placas laminadas.	Centésimas de cm. ²		(12)
	Zr crystal-bar Westinghouse Grade I	Barra de sección cuadrada.	Granos de sección cuadrada de 1,5-cm de lado y 1,27cm de longitud.	Endimiento: 1 grano como el descrito en cada 1 ó 5 muestras procesadas.	(12)
Recocidos en fase α.	Zr crystal bar, como-depositado grado reactor.	Barra prismática de 1,0cm ² de sección y 5,0cm de longitud.	Granos de sección transversal 1,5cm ² y longitud < 0,84cm.		(13)
	Zr crystal bar, fundido por arco y forjado.		Granos grandes de sección transversal 1,5cm ² .		(13)
Ciclado térmico a través de la transformación 14→3	Agujas laminadas de Zr Van Arkel Agujas de Zr Van Arkel Zr Kroll		Diámetro > 1cm (Gr I)	No se lograron resultados positivos con Gr II y Gr III.	(12)
	Zr ioduro, fundido por arco.	Placas laminadas de 1mm de espesor.	Incoherencia en las dimensiones presentadas.	Durante los recocidos en α las muestras soportaron un gradiente térmico.	(14)
	Zr Kroll	Laminas.	Diámetro 0,5cm	Después de los recocidos en β las muestras fueron templadas en agua, inmediatamente después.	(15)
	Zr ioduro	Planchuela Espesor: 0,1-0,2cm. Ancho: 1-2,5cm. Long.: 10-25 cm.	Granos de 0,1cm de espesor y ~ 10 cm ² de área.		(16)
Transición de fase localizada bajo gradiente térmico controlado.	Zr Kroll deahafinado.	Barra de : (0,4 x 0,4 x 19)cm ³	Granos de 0,5 a 10cm de longitud.		(17)
	Zr ioduro.	Barra de diámetro 0,1cm.	Granos de sección 1/2 de la sección de la barra y longitud 5cm.	Técnica electron-beam.	(18)
Fusión Zonal bajo gradiente térmico controlado.	Zr crystal-bar	Barra de diámetro: 0,45cm x 0,50cm.	Sección: 0,45cm x 0,50cm. Longitud: 8-10cm.	Técnica: electron-beam Velocidad = 12-20 cm/h Gradiente de temperatura: 100-500°C/cm	(8-10)

El Zr-ioduro o crystal bar es el Zr purificado por el procedimiento de Van Arkel ó Zr Van Arkel

BIBLIOGRAFIA

1. J.O. BETTERTON and D.S. EASTON, J. of Metals, Jan. (1961), 86.
2. T.R. ANTHONY in "Vacancies and Interstitials in Metals" Edited by A. Seeger et al) North-Holland Publ., Amsterdam (1969), 935.
3. W.K. WARBURTON and D. TURNBULL in "Diffusion in Solids, Recent Developments" (Edited by A.S. Nowick and J.J. Burton) Academic Press, N.Y. (1975), 171.
4. R. TENDLER, E. SANTOS, J.P. ABRIATA, C.F. VAROTTO in "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974" I.A.E.A., Vienna, (1975), vol. II, 71.
5. R. HOJVAT, Tesis Doctoral, FCEyN, UNBA (1974), 29.
6. N. VARELA, Tesis de Licenciatura, Dto. de Materiales, CNEA y Dto. de Física, FCEyN, UNBA, en redacción.
7. F. POVOLO, Div. Daño por Radiación, Dto. de Materiales, CNEA, colaboración.
8. A. AKHTAR and E. TEGHTSOONIAN Acta Met. 19 (1971) 655.
9. A. AKHTAR, J. of Nucl. Mater. 60 (1976) 344.
10. A. AKHTAR, Metallurgical Trans. A 7A (1976) 1735.
11. E.J. RAPPERPORT, Acta Met. 3 (1955) 208.
12. J.P. LANGERON et P. LEHR, Mém. Sci. Rev. Mét. 55 (1958) 701

13. E.J. RAPPERPORT, Acta Met 7 (1959) 254.
14. G.T. HIGGINS and P. SOO, J. of Nucl. Mater. 22 (1967) 285.
15. J. COM-NOUGUE, K. ONO, B. DE GELAS, G. BERANGER et P. LACOMBE, J. of Less Common Metals 19 (1969) 259.
16. J.C. WILSON, Report ORNL-3470 (1963) 59.
17. G. BRAICHOTTE, J.C. COUTERNE et G. CIZERON, J. of Nucl. Mater. 54 (1974) 175.
18. J.C. WILSON, Report ORNL-3470 (1963) 60.
19. J.I. DICKSON and J.B. CRAIG, Can. Met. Quart. 12 (1973) 271.
20. J.P. LANGERON et P. LEHR, Mém. Sci. Rev. Mét. 56 (1959) 307.
21. W.G. BURGERS, Physica 1 (1934) 561.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. A.D. Le Claire por sugerirnos el estudio de la difusión de ^{51}Cr en Zr- α monocristalino y por la posterior discusión de resultados y evaluación de nuestros planes de trabajo futuro en ese material.

Al Ing. J.C. Almagro su estímulo y el apoyo financiero que el Proyecto PPFAE nos otorgara.

Al Lic. J.C. Bolcich el intercambio de ideas y la cooperación en el ensayo de las técnicas.

Al Dr. A. Cabo sus sugerencias sobre la estabilización de estructuras tensionadas.

Al Sr. G. Galambos su colaboración en la realización del trabajo experimental.