



## TRANSFORMACIONES DE FASES

Dra. Delia Arias

### INTRODUCCION

Hace muchos, muchos años, el hombre descubrió el fuego y la posibilidad de fabricar herramientas y junto con estos eventos la posibilidad de cocinar [tratar térmicamente] arcillas y producir vasijas de diferentes formas, trabajar metales [deformarlos a golpes y ablandarlos a altas temperaturas para seguir deformándolos] para darles formas predeterminadas, y utilizarlas como recipientes, adornos, armas, ofrendas a los dioses, etc.

En algunos casos fundió metales nativos o calentó piedras casi mágicas y obtuvo sopas de metales que luego enfriaba en moldes de formas adecuadas a sus futuros usos.

A lo largo de esta historia que llega hasta nuestros días, el hombre utilizó conceptos empíricos que le enseñaron que los materiales pueden tener formas, aspectos, y propiedades diferentes. Un ejemplo muy cercano a nuestra vida es el que podemos observar a partir de un mismo material, el H<sub>2</sub>O, que presenta tres fases distintas: hielo, agua y vapor de agua –sólido, líquido y gas-. A presión atmosférica el hielo es hexagonal compacto (  $a = 0.75 \text{ nm}$ ;  $c = 0.73 \text{ nm}$  ). A temperaturas y presiones distintas presenta nueve estructuras cristalográficas diferentes.

De las enseñanzas empíricas, de la aplicación de las teorías existentes en cada época, y con la ayuda de los avances tecnológicos volcados en laboratorios experimentales ha alimentado y han crecido los conocimientos sobre las Transformaciones de Fases.

Dividiremos el presente trabajo en los siguientes capítulos:

#### \*CLASIFICACIÓN

#### \*DIAGRAMAS DE FASES y TRANSFORMACIONES ASOCIADAS

- 1) DIAGRAMA DE FASES PRESIÓN-TEMPERATURA “ZR”, “FE”
- 2) DIAGRAMA DE FASES COMPOSICIÓN -TEMPERATURA
  - a) Fe C, Fe-Fe<sub>3</sub> C
  - b) Zr, Zircaloy

#### \*CLASIFICACION

Comenzaremos definiendo [1] como:

**Fase:** entidad [lo que constituye la esencia de una cosa] de un sistema material que es uniforme en composición química y estado físico.

**Transformaciones de Fases:** cambio en la naturaleza de la fase o en el número de fases, como el resultado de la variación de condiciones impuestas desde el exterior



tales como temperatura, presión, campos eléctricos, magnéticos, tensiones, radiación...

**Transición alotrópica:** Transición de un elemento puro, a una dada presión y temperatura, de una estructura cristalográfica a otra, que contiene los mismos átomos, pero que tienen diferentes propiedades.

Continuaremos tratando de clasificar las transformaciones de fases para lo cual encontraremos en la literatura diversos enfoques [2] para dicha clasificación:

a) el esquema termodinámico que basa su clasificación (a presión constante) en el comportamiento, a la temperatura de transformación, de la derivada de la energía libre; si la primera derivada respecto de la temperatura, a presión constante,  $(\delta G / \delta T)_P$  cambia en forma discontinua y está acompañada por un cambio discontinuo de la entropía y la entalpía, estamos en presencia de una Transformación de Primer Orden. Tenemos como ejemplo la transformación  $\gamma$  (Fe)  $\rightarrow$   $\alpha$  (Fe). Una transformación de segundo orden tiene una variación continua en la entropía y la entalpía, pero un cambio discontinuo en el calor específico. Ejemplo clásico de una transformación de segundo orden es la transformación  $\beta \rightarrow \beta'$  en el sistema Cu-Zn.

b) desde el punto de vista microestructural las transformaciones de primer orden [incluida la solidificación] ocurren en forma heterogénea, así como las de segundo orden ocurren en forma gradual y homogénea [siendo ésta otra forma de clasificar las transformaciones].

c) una tercera forma de clasificar es teniendo en cuenta los mecanismos puestos en juego durante la transformación, - entre ellos que ocurran con o sin difusión asociada, forma en que las interfases se mueven, etc.- Un análisis muy completo de esta clasificación se encuentra en J.W. Christian [3]. J. Ageen [2] en 2002 presentó un trabajo donde se cuestionó y discutió las diferentes formas de clasificación.

A partir de este momento, solo trabajaremos con transformaciones de fases de primer orden donde nuestros materiales puros o aleados transformarán asociados a procesos de nucleación y crecimiento.

Luego que el material bajo estudio ha transformado a una nueva fase [nucleada y crecida en el seno de la vieja fase] debemos analizar si al completarse la transformación nos hallamos en presencia de una fase estable o meta-estable. Como ejemplo de lo relativo que puede ser esta afirmación es que describiremos las transformaciones asociadas al elemento Ce [Cerio – elemento N° 58 de la Tabla Periódica].

El Ce presenta cuatro modificaciones alotrópicas a presión atmosférica [4]:

$\alpha$ -Ce llamada fcc colapsada, con  $a=0.485\text{nm}$ , estable debajo de 110K;

$\beta$ -Ce doble hcp con  $a=0.368$  y  $c=1.186\text{nm}$  estable entre  $\sim 45\text{K}$  y  $\sim 275\text{K}$ ;

$\gamma$ -Ce fase fcc normal con  $a=0.516\text{nm}$ , estable entre  $\sim 270\text{K}$  ; y  $999\text{K}$  y

$\delta$ -Ce con  $a= 0.411\text{nm}$  estable entre  $999\text{K}$  y la temperatura de fusión  $1071\text{K}$



En una muestra preparada en 1975 D.C. Koskenmaki y asociados [4] también midieron la temperatura en la cual la fase  $\gamma$ -Ce comenzaba a transformarse en  $\beta$ -Ce -  $T = 278\text{K}$  ( $M_s$ ) mientras que, a  $T = 373\text{K}$  comenzaba la transformación inversa ( $A_s$ ); es decir la temperatura de transformación  $\beta \leftrightarrow \gamma$  de pseudos-equilibrio ( $(M_s + A_s) / 2$ ) era  $T = 326\text{K}$ . Más de diecinueve años (19,6) más tarde K.A. Gschneidner y asociados [5] volvieron a estudiar las muestras de Ce ( en fase  $\beta$  ), estibadas a  $295\text{K}$  ( $T$  ambiente ) encontrando que las mismas contenían aproximadamente un 25 % de fase  $\gamma$ -Ce. Al comparar este resultado con el trabajo de Koskimaki y asociados [4] que midieron en el rango de temperaturas entre  $333\text{K}$  y  $401\text{K}$  la transformación  $\beta$ -Ce  $\leftrightarrow$   $\gamma$ -Ce, y que asumiendo que la fracción de fase transformada variaba linealmente con el tiempo calcularon que a  $298\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) y luego de 78 años la fase  $\beta$ -Ce transformaría totalmente a la fase  $\gamma$ -Ce. Como conclusión de este trabajo los autores informaron que a temperatura ambiente ( $298\text{K}$ ) y presión atmosférica la fase que es termodinámicamente estable es la fase  $\gamma$ -Ce (fcc).

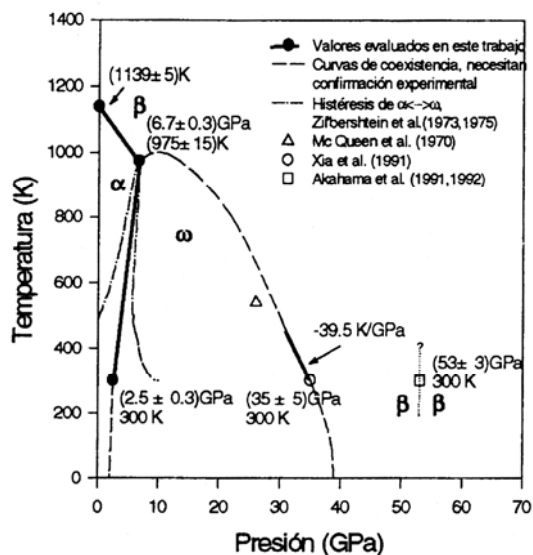
#### **\*Diagramas de Fases, y transformaciones asociadas, algunos ejemplos**

Las transformaciones de fases y diagramas de equilibrio asociados están ejemplificadas con fases y transformaciones de fases del Fe y del Fe aleado con C y del Zr y algunas de sus aleaciones.

#### **1 - Diagrama de Fases Presión Temperatura “ Zr” – “Fe”:**

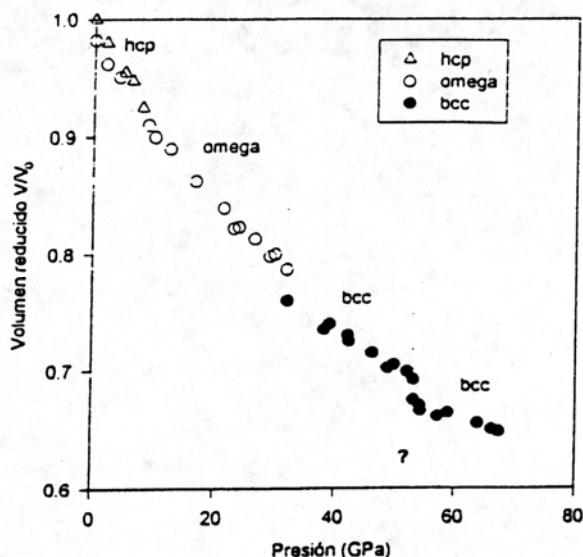
Mostraremos en este punto transiciones inducidas por el cambio de la presión a distintas temperaturas.

En la Figura 1 se presenta la propuesta del diagrama de fases presión temperatura del elemento **Zr** [6] dibujado a partir de numerosos resultados experimentales publicados [7-12] sobre el tema. El diagrama muestra cuatro fases condensadas con las siguientes estructuras: hcp (fase  $\alpha$ ), bcc (fase  $\beta$ ), hexagonal derivada de la fase bcc (fase  $\omega$ ), y líquida (fase L). A presiones no muy altas,  $\alpha$  y  $\omega$  son fases de baja temperatura, mientras que  $\beta$  precede a la fusión. A muy altas presiones y durante todo el rango de temperatura la fase  $\beta$  es la fase presente.



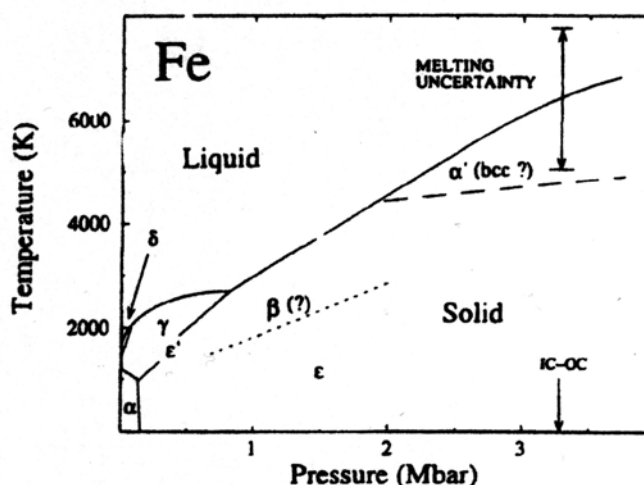
**Figura 1:** Diagrama Presión-Temperatura para el elemento Circonio (Zr).

En la Figura 2 se representan los valores experimentales medidos a 300 K por Akahama et al [12] para el volumen relativo  $V/V_0$  de la estructura bcc en función de la presión, junto con los datos correspondientes a las fases  $\alpha$  y  $\omega$ .



**Figura 2:** Dependencia de  $V/V_0$  con la presión a 300K para la fase  $\beta$ . Para su comparación se incluye los datos correspondientes a la fase  $\alpha$  y  $\omega$ . [12].

En la Figura 3 se presenta un posible diagrama de fases presión temperatura del elemento **Fe** [13] que incluye las fases  $\alpha$  (bcc),  $\gamma$  (fcc),  $\delta$  (bcc), y  $\epsilon$  (hcp), así como la propuesta de nuevas fases:  $\epsilon'$  (doble hcp),  $\beta$  (estructura desconocida) y  $\alpha'$  (bcc ?). En la Figura 3 se ha marcado la presión crítica de 330 GPa (3.3 Mbar) en el borde entre la capa de Fe líquido y la capa de Fe sólido en el interior de la Tierra (IC-OC).



**Figura 3:** Probable Diagrama de Fases Presión-Temperatura para el elemento Hierro – Fe [13].

## 2 -Diagrama de Fases Composición-Temperatura.

Los diagramas de fases temperatura-composición (a presión constante) se dibujan a partir del estudio de las fases estables identificadas en aleaciones binarias. Sin embargo cuando se trabaja con los diagramas no se puede dejar de tener en cuenta el concepto de estabilidad y/o metaestabilidad de las fases presentes y las transformaciones de fases asociadas en cada diagrama.

### a) Fe – C ; Fe – Fe<sub>3</sub> C

Tomaremos como ejemplo el sistema Fe-C, posiblemente el más estudiado.

En la Figura 4 podemos ver el resumen de los resultados experimentales volcados en dos “Diagramas” del sistema Fe-C presentados a la comunidad científico técnica de fines del siglo XIX por W. C. Austen en 1897 quien dibujó un diagrama tentativo y por H. W. Bakhuis-Roozeboom quien en 1899 ajustó algunos bordes de fases aplicando la regla de las fases a dichos resultados [14].

En dicha Figura-4 se hallan identificados el eutéctico  $L \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{C}$  (grafito), las fases conocidas con el nombre de ferrita, cementita, martensita, y perlita. En el diagrama presentado por Roberts-Austen observamos una región de solubilidad sólida Fe-C “ $\gamma$ ”, y la presencia de la fase  $\beta$  en la zona rica en Fe a temperatura relativamente baja. En el diagrama presentado por Bakhuis Roozeboom observamos la región “ $\gamma$  martensita”.

Noventa y cinco años después H. Okamoto [15] ha publicado una muy completa revisión del sistema Fe-C. En la Figura-5, presentamos el diagrama revisado y aceptado a partir de una cantidad muy importante de resultados experimentales y de cálculos termodinámicos del sistema “Estable Fe-C (grafito)”.

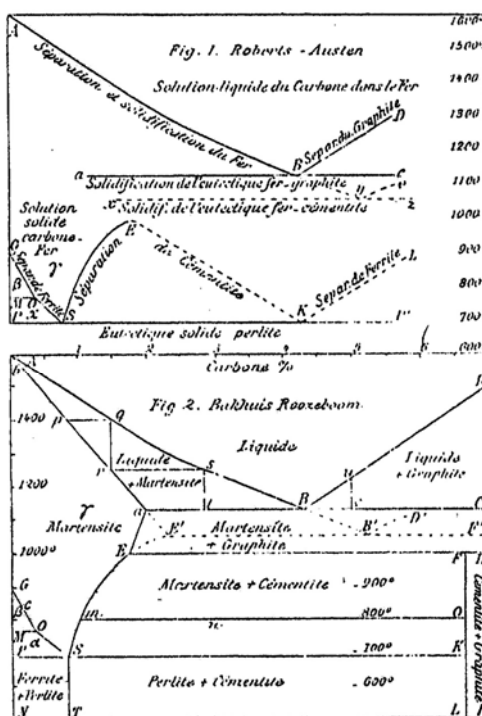
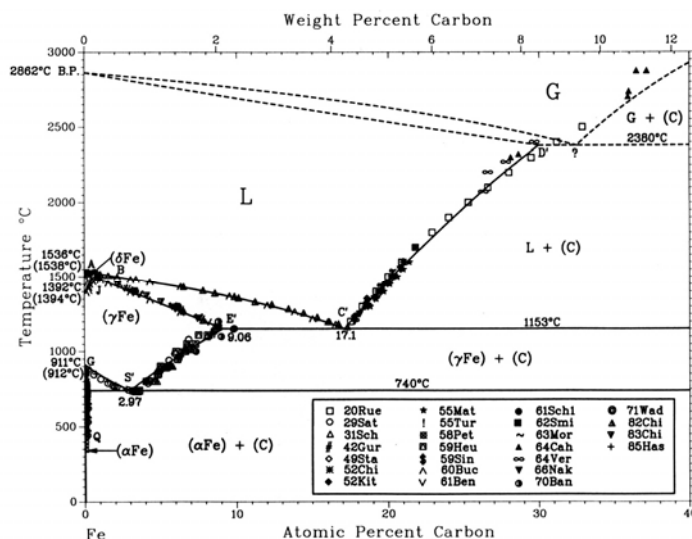


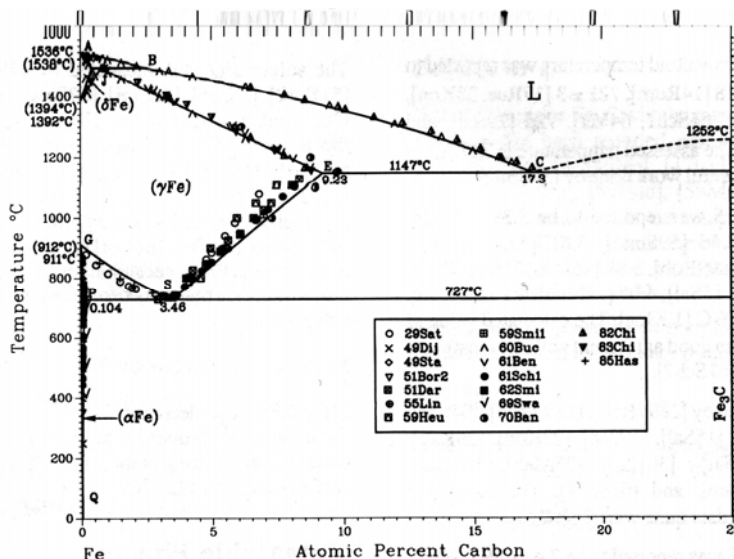
Figura 4: Diagrama Fe-C. Temperatura-composición [14].

En el mismo se acepta como temperaturas de ebullición y fusión del Fe, los valores 2862° C Y 1536° C respectivamente. Las temperaturas aceptadas para las transformaciones alotrópica  $\delta\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$ , y  $\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$  los valores 1392° C y 911° C respectivamente. En la Figura 5 se ha incluido la fase gaseosa y se propone para la transición  $G \leftrightarrow L + C$  (grafito) la temperatura de 2380° C.



**Figura 5:** Diagrama de Fases del Fe-C (grafito). [las temperaturas entre paréntesis son las recomendadas por T. Massalski [15]].

En la Figura 6 presentamos el Diagrama de Fases metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C (cementita), donde podemos identificar la fase metaestable Fe<sub>3</sub>C que se forma a partir de la reacción congruente L ↔ Fe<sub>3</sub>C a 1252° C.



**Figura 6:** Diagrama de Fases Metaestable Fe - Fe<sub>3</sub>C ). [las temperaturas entre paréntesis son las recomendadas por T. Massalski [15]].

Definiremos algunas transformaciones de fases que se producen asistidas por difusión de los aleantes y sin difusión de los mismos en el diagrama metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C :



**Transición eutectoide:** Reacción en el estado sólido, isotérmica, reversible que, en el enfriamiento desde una fase resulta en dos, tres, -n.fases en sistemas binarios, ternarios, n-arios...  $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$  .

**Transformación masiva:** Transición en la cual una estructura cristalográfica cambia en una nueva estructura cristalográfica durante el calentamiento o enfriamiento. El proceso ocurre a través de un proceso de nucleación y crecimiento ambos asociados con difusión térmica de átomos a través de la interfase que crece a gran velocidad, la composición se mantiene constante y los bordes de grano de la nueva fase puede atravesar los bordes de los viejos granos.

**Transformación Widmanstatten:** Transformación que sucede a grandes velocidades de enfriamiento desde una fase de alta temperatura ( como la fase  $\gamma$  en Fe – Fe<sub>3</sub> C) que nuclea y crece asistida por difusión, en forma de agujas y placas ( $\alpha$  – Fe, ferrita) y donde el aleante (C) que debe ser un difusor rápido precipita en las regiones entre-agujas o placas. La temperatura de transformación “T<sub>w</sub>” suele ser relativamente alta. Al aumentar la velocidad de enfriamiento desde la fase de alta temperatura “ $\gamma$ ”, puede competir con ella la transformación martensítica.

**Transformación martensítica:** transición (no asistida por difusión) a composición constante, generada por el desplazamiento coordinado de átomos, iones, o moléculas, desplazamiento que ocurre a distancias menores que la distancia interatómica de la fase madre. La transformación ocurre a temperaturas relativamente bajas y su comienzo se lo identifica con M<sub>s</sub> ( Martensite Start).

Retomando el análisis de las transformaciones del diagrama de la figura 6 como la transformación eutectoide  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ , conocida con el nombre de **perlita**. Ambas fases  $\alpha\text{-Fe}$  y Fe<sub>3</sub> C, nuclean y crecen en forma laminar con placas alternadas de  $\alpha\text{-Fe}$  (ferrita) y Fe<sub>3</sub> C ( cementita). La velocidad de crecimiento dependerá del sobreenfriamiento impuesto  $\Delta T$ , por debajo de la temperatura eutectoide.

En este punto recordaremos que **Bainita** es un producto de transformación (fuera del equilibrio) de la austenita ( $\gamma$ ) y que sucede al enfriar a velocidades tales que transformaciones controladas por la difusión como la perlita no son posibles, pero que el enfriamiento es suficientemente lento como para evitar que transforme en martensita ( sin difusión )

Volviendo al análisis de algunas de las transformaciones asociadas a la Figura 6, podemos señalar que cuando el sobreenfriamiento desde  $\gamma\text{-Fe}$  es importante, el sistema transforma en **bainita** La bainita es una mezcla de agujas de  $\alpha$  Fe (ferrita) que crecen a partir de los bordes de grano de  $\gamma\text{-Fe}$  (austenita) y de carburos precipitados entre las agujas –**bainita superior**- o intra-agujas –**bainita inferior**- . La forma de crecer de las agujas de ferrita recuerda la formación de agujas o placas Widmanstatten, pero que han nucleado y crecido a más baja temperatura.

Al analizar un acero perlítico debemos preguntarnos si estamos en presencia de un sistema **estable o metaestable**; la primer respuesta es que medido en tiempos “humanos” el sistema es estable o por lo menos “bastante estable”.

Una posible respuesta a esta pregunta se encuentra en el estudio que realizó un grupo multidisciplinario de científicos españoles [16,17] sobre la estabilidad de aceros perlíticos elegidos para una posible cubierta protectora externa de residuos radioactivos convenientemente acondicionados.

Utilizaron cuatro muestras de acero correspondientes a objetos ubicados en cuatro sitios arqueológicos de España: [16,17].

- a) Termas del cerro Muriano (Córdoba) – aguja de 14 cm de longitud – datada entre los siglos 1ac – 1dc.
- b) Cementerio Trespaderne (Burgos) – barra rectangular (3x4x30 cm), datada entre los siglos V y VI dc.
- c) Establecimiento medieval Jamila (Ciudad Real) – aguja de 6 cm de longitud – datada entre los siglos XIII y XIV dc.
- d) Catedral Nueva (Salamanca) – barra prismática (2,5x3x45 cm), datada a finales del siglo XIII

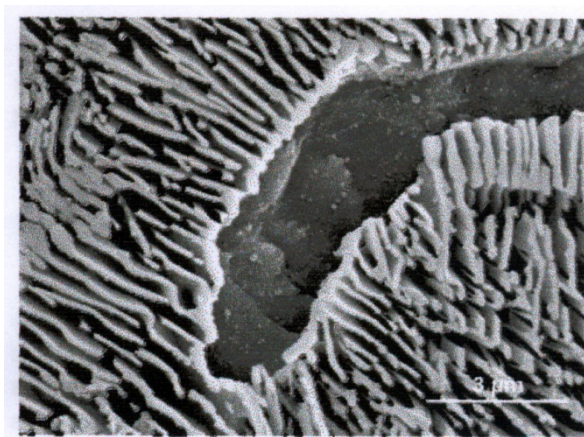
y una muestra de un acero moderno ( ASTM 1020) de composición química y trabajado mecánico similar a los aceros arqueológicos.

En la Figura 7 podemos ver la aguja encontrada en Jamila s (XIII-XIV).

En la Figura 8 podemos ver la metalografía correspondiente a dicha aguja. En ella podemos identificar zonas de perlita y ferrita, además cementita en la región externa de la perlita.



**Figura 7:** Aspecto de la aguja encontrada en Jamila S (XIII-XIV)



**Figura 8:** metalografía (SEM) correspondiente a la aguja de Jamila

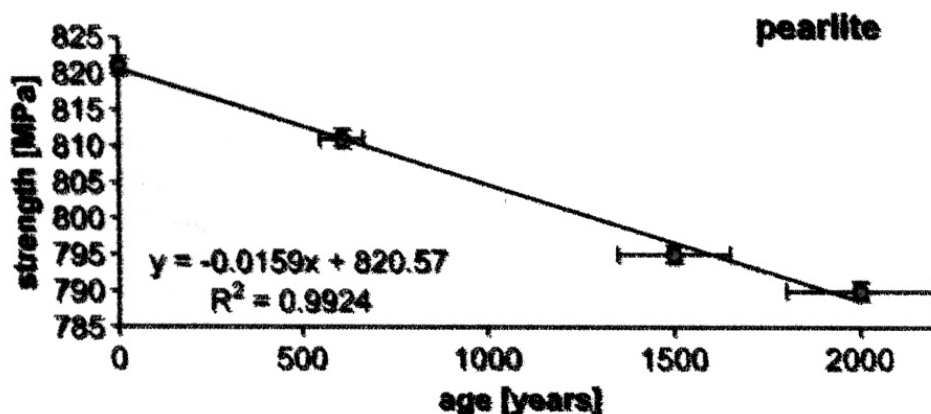
Para estudiar la evolución en el tiempo del material, calcularon la variación de la fuerza mecánica a partir de 20 mediciones de dureza Vickers en la zona de perlita e igual número de mediciones en los granos de ferrita de cada muestra y la relacionaron con su antigüedad. Figuras 9 y 10.

La fuerza mecánica se calculó a partir de la expresión:

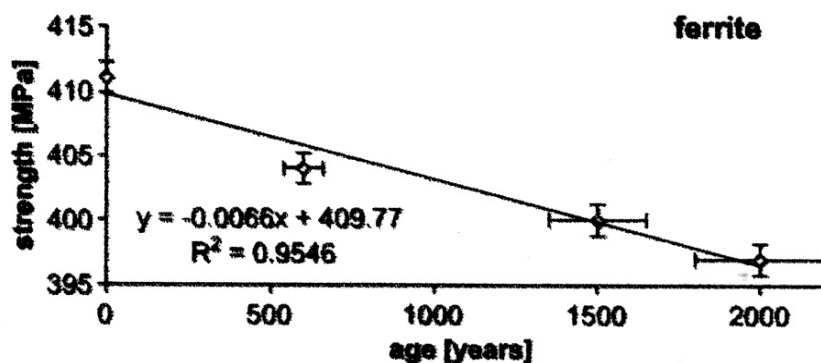
Fuerza mecánica = 3,45 x Dureza Brinell (HB) [MPa].

La dureza Brinell la calculan a partir de las mediciones de Dureza Vickers. [16,17].

Las Figuras 9 y 10 muestran que hay cambios con el tiempo de las propiedades mecánicas, reflejando este hecho una evolución microestructural, evolución que en tiempos de la vida de un hombre no es importante pero que lo puede ser cuando estamos seleccionando materiales “casi-inertes” para almacenar sustancias durante muchos miles de años.



**Figura 9:** Fuerza mecánica vs. Tiempo, en las regiones de perlita en las muestras correspondientes a los diferentes aceros hipoeutéticos.



**Figura 10:** Fuerza mecánica vs. Tiempo, en granos de ferrita en las muestras correspondientes a los diferentes aceros hipoeutécticos.

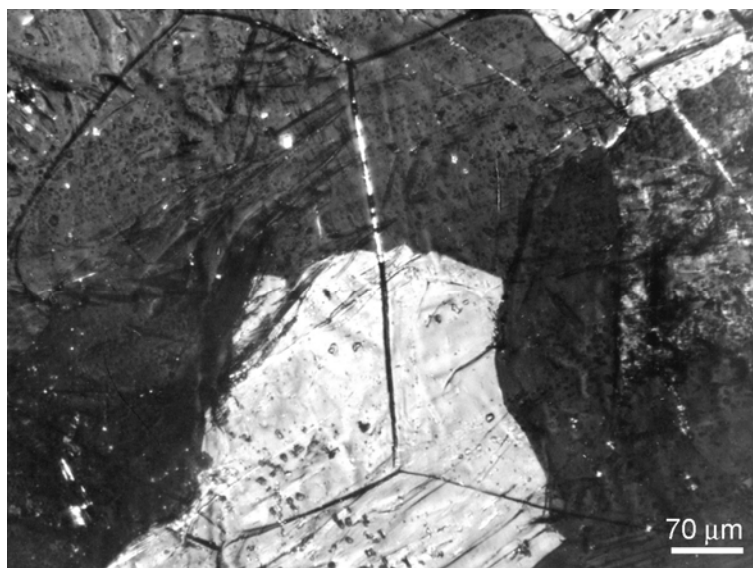
Finalmente, puntualizaremos que si al sistema Fe-Fe<sub>3</sub>C lo estudiamos sometido a una **presión de 8MPa**, obtenemos un diagrama donde las fases estables son:  $\gamma$ -Fe,  $\epsilon$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, C (diamante) y el C (grafito) que aparece a temperaturas mayores a 2300° C. A presión atmosférica y temperatura ambiente, podemos retener el C (diamante) obtenido a dicha presión y temperatura menor que 2300° C. Este C (diamante) mezclado con otras fases, es de amplio uso en la industria.

### b) Zr – Zircaloy.

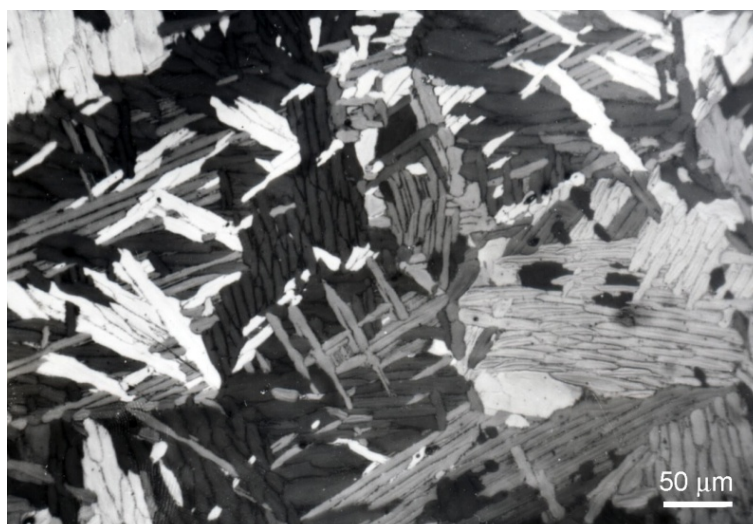
En la Figura 11 se observa el aspecto metalográfico de una **transformación masiva** que corresponde a la transformación que ocurre al templar una probeta de Zr (99,99% de pureza), -con 20 y 30 ppm (partes por millón) en peso de Fe y O respectivamente como impurezas mayoritarias-, desde la fase  $\beta$  (bcc) de alta temperatura en la fase  $\alpha$  (hcp) de baja temperatura " $\beta \rightarrow \alpha_{\text{masiva}}$ " a una velocidad de  $\sim 300^\circ \text{C} / \text{seg}$ . En la Figura 11 podemos identificar los granos "masivos" de fase  $\alpha$  (hcp) que polarizan la luz y las marcas de los viejos bordes de grano de la fase  $\beta$  (bcc). Los granos de fase  $\alpha$  (hcp) en su crecimiento han cruzado los bordes de grano de la fase de alta temperatura  $\beta$  (bcc), este comportamiento es una de las características de la transformación masiva.[18].

También en el Fe muy puro, con  $\sim 20$  ppm en peso de C, podemos transformar la fase  $\gamma$  (austenita) en  $\alpha$  (ferrita) masiva, " $\gamma \rightarrow \alpha_{\text{masiva}}$ " al templar la muestra de Fe en una mezcla de agua, sal y hielo desde la fase  $\gamma$  (austenita). [19].

Si el Zr no es tan puro, y contiene impurezas como el Fe en cantidades mayores que 50 ppm en peso (el Fe es un difusor muy rápido en el Zr), la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  ocurre a través del mecanismo conocido como Widmanstätten como puede verse en la Figura 12, que en este caso corresponde a una probeta de Zircaloy-4 con Sn = 1,5%, (Fe + Cr) = 0,3%, O = 0,1% (la composición está dada en % en peso) templado en agua desde los 1000° C.



**Figura 11:** Metalografía correspondiente a la transformación  $\beta \rightarrow \alpha_{\text{masiva}}$  de una muestra de Zr (99,99 % de pureza). [18]



**Figura 12:** Metalografía correspondiente a la transformación  $\beta \rightarrow \alpha_{\text{Widmanstätten}}$  en una muestra de Zircaloy -4, enfiada desde 1050° C a una velocidad de 300° C / seg.



Si aumentamos la velocidad de enfriamiento de la probeta de Zircaloy-4 a velocidades  $> 2000^{\circ}\text{C} / \text{seg.}$  la muestra transforma en  $\beta \rightarrow \alpha_{\text{martensita}}$ .

Como parte final de este trabajo presentaremos algunas experiencias y resultados correspondientes al estudio de: **Las fases presentes y las temperaturas de transformación en aleaciones de Zircaloy -4 con pequeños agregados de Sn** . (A. Kutran – D. Arias, U de Actividad Materiales). [20].

### Introducción:

La aleación conocida comercialmente como Zircaloy-4, que según especificaciones tiene una composición (en % en peso) aproximada de 0.3%, de (Cr + Fe), 0.1% de O y entre 1.2 y 1.7 % de Sn., presenta, dependiendo de la temperatura, las siguientes fases: la fase  $\beta$  (cúbica de cuerpo centrado) desde el liquidus hasta  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ; la fase  $\alpha$  (hexagonal compacta) y precipitados del tipo Zr (Cr + Fe)<sub>2</sub> desde los  $800^{\circ}\text{C}$  hasta temperatura ambiente y un campo de dos fase ( $\alpha + \beta$ ) entre los  $800^{\circ}\text{C}$  y los  $1000^{\circ}\text{C}$ ; la temperatura de formación de los precipitados Zr (Cr + Fe)<sub>2</sub> es de  $\sim 840^{\circ}\text{C}$ , es decir entre los  $800^{\circ}\text{C}$  y los  $840^{\circ}\text{C}$  coexisten tres fases,  $\alpha$  (Zr),  $\beta$  (Zr) y precipitados del tipo Zr (Fe + Cr)<sub>2</sub>. [21-24]. El Zircaloy es la aleación con la que se fabrica distintas partes estructurales de las Centrales Nucleares de Potencia y las vainas que son utilizadas para armar los combustibles utilizados en dichas Centrales.

La fabricación del Zircaloy involucra un proceso de forja a alta temperatura seguido de un templado desde la fase  $\beta$ , a continuación del cual se realizan en fase  $\alpha$ , diferentes pasos de reducción de espesor (extrusión y laminados) con tratamientos térmicos intermedios en alto de fase  $\alpha$ .

Debido a que las fases presentes y las transformaciones de fases que tienen lugar en el Zircaloy afectan las propiedades finales de las vainas, (corrosión y propiedades mecánicas), es que se ha estudiado la influencia de pequeñas variaciones en la composición del Sn, O, Cr y Fe en las fases presentes y las temperaturas de transformación asociadas a dichas fases. [25].

La muy lenta difusión del Sn en el Zircaloy,- el Sn es el aleante de más difícil homogeneización en la aleación -, implica que si desde la fusión el lingote presenta pequeñas regiones con contenidos de Sn mayores que aquellos que son permitidos por las especificaciones, dichas regiones de composición no homogénea, “estarán siempre presentes” y la influencia de las fases que puedan formarse alterarán las propiedades del mismo. En la literatura solo se ha estudiado el efecto de hasta 2% peso de Sn sobre las temperaturas de transformación. [26].

Teniendo en cuenta la importancia tecnológica del presente tema es que hemos encarado el estudio de las fases presentes y las temperaturas de transformación en aleaciones de Zircaloy-4 con contenidos de Sn de 2,2%, 4% y 6,3% en peso respectivamente.

### Técnicas Experimentales:

Tres lingotes de 12 gramos correspondientes a las tres aleaciones se fundieron en horno de arco con electrodo no consumible de W en crisol de cobre refrigerado y bajo atmósfera de argón, a partir de Zircaloy-4 que cumplía especificaciones para ser usado en la industria nuclear (Zr 1.5% en peso de Sn, 0.3% en peso de (Cr + Fe), 0.1% en peso de O con agregados de Sn ( 99.999% de pureza) hasta llegar al 2,2%, 4% y 6,3% en peso respectivamente. Las probetas, envueltas en hojas de Ta, fueron encapsuladas bajo atmósfera de argón (pureza 99.999%) en ampollas de vidrio de sílice. Se trataron térmicamente una hora a 1050° C, enfriadas hasta temperatura ambiente y luego llevadas a 850° C, 900° C y 950° C. Las probetas fueron observadas con microscopía óptica y electrónica de barrido, medida su composición química con la microsonda electrónica e identificadas las estructuras cristalográficas con un equipo de difracción de Rayos-X.

La determinación de las temperaturas de transformación  $\alpha$  (hcp)  $\leftrightarrow$   $\beta$  (bcc) correspondiente a las tres aleaciones y a una muestra de Zircaloy-4 tomada como testigo, se realizaron a partir de analizar la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en probetas de 0,1x1x50 mm enfriadas y calentadas a 5° C / min y en vacío mejor que 10<sup>-6</sup> torr. Se utilizó el método de cuatro puntas.

### Resultados y Discusión

En la Figura 13, el diagrama de fases correspondiente al sistema Zr-Sn muestra que en nuestro rango de composiciones,- desde el 1,5 % en peso de Sn hasta el 6,3 % en peso de Sn-, las fases presentes son: líquido,  $\beta$  Zr (bcc),  $\alpha$  Zr (hcp), Zr<sub>4</sub>Sn (cúbica A-15), y sus respectivos campos de dos fases: ( $\alpha$ + $\beta$ ) y ( $\alpha$ +Zr<sub>4</sub>Sn).

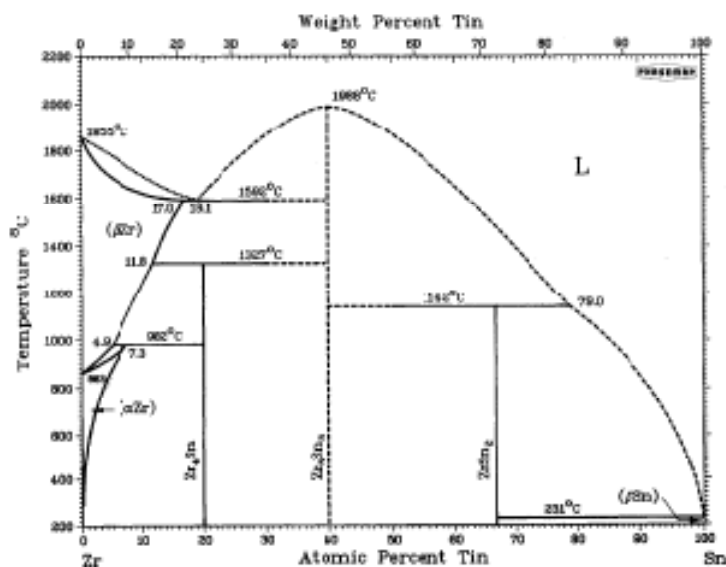
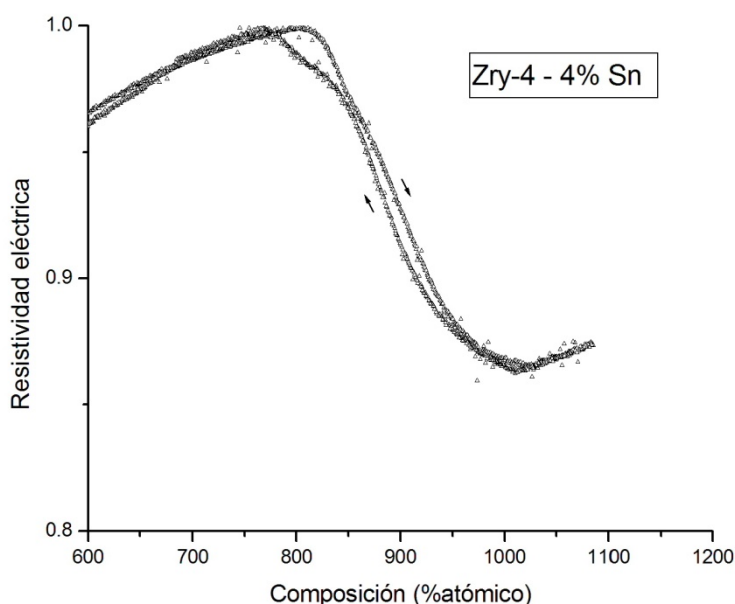


Figura 13: Diagrama Zr-Sn [27]

En la Tabla 1 hemos resumido las mediciones de las temperaturas de transformación. En la Figura 14 hemos graficado a modo de ejemplo la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura correspondiente a la aleación Zry – 4 (4 % en peso de Sn).

Aleación (% en peso)	$\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ (° C)	$\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ (° C)	$\beta \rightarrow \beta + \alpha$ (° C)
Zry – 4	810	770	980
Zry – 4 (6,3 Sn)	830	780	> 1060
Zry – 4 (4 Sn)	814	780	> 1060
Zry – 4 (2,2 Sn)	812	770	1030

**Tabla 1:** Temperatura de transformación  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ ,  $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ ,  $\beta \rightarrow \beta + \alpha$  correspondientes al Zircaloy-4 y a las aleaciones con 6,3, 4, 2,2 % en peso de Sn.



**Figura 14:** Zircaloy-4 con 6,3 % en peso de Sn, resistividad eléctrica vs temperatura ( $V_{\text{calent}} \cong 5^\circ \text{ C / min}$ ).

En la Tabla 2 hemos resumido las composiciones medidas en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en las probetas tratadas térmicamente en distintas regiones del campo ( $\alpha + \beta$ ). En todos los casos la fase  $\alpha$  tiene un contenido mayor de Sn que la fase  $\beta$  y la solubilidad del Cr y el Fe es muy pequeña en la fase  $\alpha$ , respondiendo este comportamiento al de los aleantes en sus sistemas binarios y ternarios

Aleación (% peso)	Tratamiento Térmico ° C – (hs)	Composición - % peso				Fases
		Zr	Sn	Fe	Cr	
Zry - 4 (6,3 Sn)	850 – (336)	97.60	2.40	--	--	$\alpha$
		96.90	1.40	1.30	0.40	$\beta$
	900 – (312)	97.50	2.40	--	1.30	$\alpha$
		97.80	1.40	0.50	0.30	$\beta$
	950 – (360)	92.00	7.60	--	--	$\alpha$
		92.10	6.20	0.50	0.20	$\beta$
Zry – 4 (4 Sn)	850 – (336)	95.10	4.90	--	--	$\alpha$
		95.00	3.00	0.80	0.20	$\beta$
	900 – (312)	94.30	5.70	--	--	$\alpha$
		95.60	2.90	1.00	0.50	$\beta$
	950 – (360)	96.70	4.10	0.10	0.10	$\alpha$
		95.00	3.90	0.70	0.40	$\beta$
Zry – 4 (2,2 Sn)	850 – (336)	97.60	2.40	--	--	$\alpha$
		96.50	1.40	1.60	0.50	$\beta$
	900 – (312)	94.30	5.70	--	--	$\alpha$
		96.80	1.80	1.00	0.40	$\beta$
	950 – (360)	97.30	2.70	--	--	$\alpha$
		96.60	2.10	1.10	0.20	$\beta$

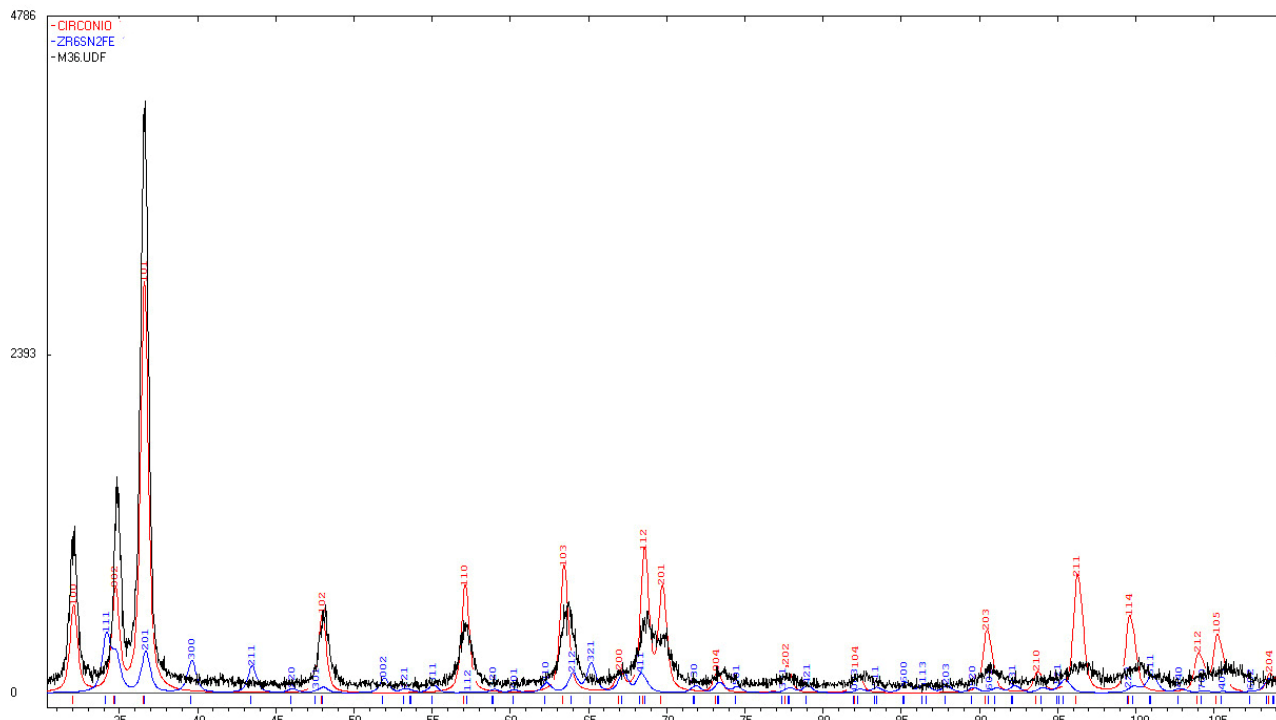
**Tabla 2:** Composición (% peso), medido en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

Se identificó metalográficamente la presencia de los precipitados clásicos del Zry – 4 y que responden a la fórmula  $Zr (Cr + Fe)_2$  (fases de Laves). También se encontraron precipitados hexagonales ricos en Sn y conocidos con el nombre de fase  $\theta$  (Theta) del tipo  $Zr_6 Al_2 Co$  [28,29]. En la aleación mas rica en Sn es donde los precipitados eran de mayor tamaño y donde se pudo medir la composición con la microsonda electrónica. Como ejemplo un buen valor medido fue Zr 69,49 % at – Sn 20,97 % at – Fe 9,11 % at – Cr 0,43 % at, composición comparable con valores medidos en el sistema ternario Zr-Sn-Fe: Zr 68,2 % at– Sn 21,2 % at– Fe 10,6 % at [30]. En otros precipitados más pequeños se verificó que la relación Sn/ (Fe +Cr) fuera del orden de 1,5 a 2.

Con rayos-X se identificó la presencia de la fase  $\alpha$  Zr y la fase  $\theta$ . La fase  $\beta$  transforma a temperatura ambiente en  $(\alpha Zr)_{widmanstatten}$  cuyo parámetro de red es prácticamente igual a la fase  $\alpha$  Zr.

En la Figura 15 podemos ver el diagrama de difracción de rayos-X de la aleación Zry -4- (6,3 % peso) tratada térmicamente a 900° C durante 360 días.

En la Tabla 3 hemos resumido los parámetros de red determinados con el programa Powdercell 23.

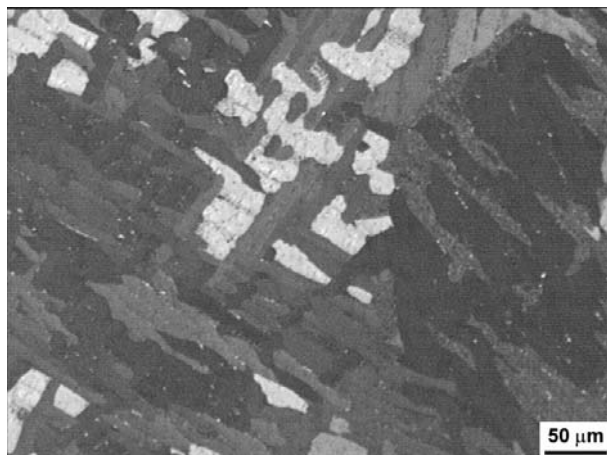


**Figura 15:** Diagrama de Difracción correspondiente a la muestra Zry-4-(6,3 % en peso Sn) tratada térmicamente a 900° C.

Muestra	Zr ( $\alpha$ )		$\Theta$ (Tita)	
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)
Valor de Tablas [31]	0,32323	0,51479	0,79675	0,34863
Zry-4 - 2,2 Sn	0,3171	0,5171	0,7869	0,34102
Zry-4 - 4 Sn	0,3229	0,5163	0,7903	0,3522
Zry-4 - 6.3 Sn	0,3229	0,5162	0,7881	0,3529
Zr-5%at Sn-3%at Fe [32]	0,3229	0,5159	0,7915	0,3531

**Tabla 3:** Parámetro de red correspondiente a las fases Zr ( $\alpha$ ) y  $\theta$  ( $Zr_6 Al_2 Co$ ).

En la figura 16 podemos ver la microestructura de la aleación Zry -4 (4% Sn) templada en agua desde 900° C.



**Figura 16:** Metalografía correspondiente a la muestra Zry -4- (4% en peso Sn) tratada térmicamente a 900° C (312 días).

## CONCLUSIONES

Los resultados volcados en esta parte del trabajo nos indican que las fases presentes a temperatura ambiente en un Zircaloy con contenidos de estaño mayor que el 2% son cuatro:  $\alpha$  Zr,  $\beta$  Zr, precipitados de Laves Zr (Fe+Cr)<sub>2</sub> y precipitados correspondientes a la fase  $\theta$  (Zr<sub>6</sub> Sn<sub>2</sub> Fe). La cantidad de fase  $\theta$  crece con el contenido de Sn. El Fe es compartido por ambos precipitados, lo que implica menor % de precipitados correspondiente a la fase de Laves que en un Zircaloy que cumple norma.

## REFERENCIAS:

1. Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC Recommendations 1994), Pure & Appl. Chem., V66, N° 3 pp 577-594, 1994.
2. J. Agren, On the classification of phase transformation, Scripta Mat., 46, pp893-898, 2002.
3. J.W. Christian, The Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys, Edition 2, Part 1, Pergamon Press, 1975.
4. D.C. Koskenmaki, K.A. Gschneidner Jr, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, V1, p137, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1978.
5. K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, J. Cho, S.W. Martin, Scripta Materialia 34, p1717-1722, 1996.
6. J. Abriata, D. Arias, y M. Ruda, Diagrama Zr (P-T), comunicación privada y.: Sobre la transformación hcp-bcc en circonio, Notimat 98, Simposio Materia'98, Caracas, Venezuela, 21-23 oct.1998.
7. J. P. Abriata y J. C. Bolcich, Bull. Alloy Phase Diagrams 3, p 28, 1982.
8. R. G. Mc Queen, High Velocity Impact Phenom. New York Academic Press, 1970.
9. V. A. Zil'bershteyn, G. I. Nosova, E. I. Estrin, Phys. Met. Metallogr., 35 p128, 1973.
10. V. A. Zil'bershteyn, N. P. Chistotina, A. A. Zharov, N. S. Grishina, E. I. Estrin, Phys. Met. Metallogr., 39 p208, 1975.
11. H. Xia, A. L. Ruoff, Y. K. Vohra, Phys. Rev. B 44, p 10374, 1991.
12. Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, J. Phys. Soc. (Japan) 60, p3211, 1991 y High Pressure Research 10, p711, 1992.



13. J. S. Schilling, The use of high Pressure in basic and Materials Science, J. Phys. Chem. Solids, 59 p 553-568, 1998.
14. Martensite, Libro editado por G. B. Olson y W. S. Owen, publicado por ASM International - The Materials Information Society-, 1992.
15. H. Okamoto, The C-Fe (Carbon-Iron) System, J. Phase Equilibria, 13, p 543-564, 1992.
16. J.M. Jiménez, E. Bravo, A.J. Criado, R. Arévalo, Ch. Dietz, J.A.Martinez, A.J. Criado, Materials Charact. 52, p145-151, 2004.
17. E. Bravo, J. Chamón Fernández, J. Guzmán Arasanz, R. Arévalo Peces, A.J. Criado, Ch. Dietz, J.A.Martinez, A.J. Criado Portal, J. of Nuclear Materials, 349, p 1-5, 2006.
18. M. Ruch, D. Arias, Scripta Met et Materialia, 24, p 1527-1582, 1990.
19. T.B. Massalski, Metals Handbook, 8<sup>th</sup> edición, V 8 A.S.M. ,p 186, 1973.
20. A. Kutran, D. Arias, "Zircaloy-4, Influencia de pequeñas variaciones de Sn en las Fases Presentes y en las Temperaturas de Transformación", V Reunión Nacional de Diagramas de Fases, CAC-CNEA, Buenos Aires, Argentina, 16-17 de noviembre 2000.
21. A. Miquet, D. Charquet, C.H. Allibert, J. Of Nuclear Materials, 105, p 132-141, 1982
22. C. Menoni, T. Palacios, D. Arias, " *Intermetallic precipitates in Zircaloy-4 alloys*", Proc. Int. Conf. On Solid Phase Transformations, Pittsburg, PA. Ed. H.I. Aaronson (Met. Soc. of AIME), p 763-768 1982.
23. D. Arias, R. Castillo Guerra, J. Nuclear Materials, 144, p 196-199, 1987.
24. D. Arias, T. Palacios, C.Turrillo, J. Nuclear Materials, 148, p 227-229, 1987.
25. O.T. Woo, K. Tangri, J. Nuclear Materials, 79, 82, 1979.
26. A Miquet, D. Charquet, C. Michaut, C.H. Allibert, J. Nuclear Materials, 105, p 142-148, 1982.
27. J.P. Abriata, J.C. Bolcich, D. Arias, Bull of Alloy Phase Diag. 4, p 147-154, 1983.
28. L.E. Tañer, D.W. Levinson, Trans ASM 52, p1115, 1960.
29. Y. Kwon, S. Sevov, J.D. Corbett, Chem. Mater. 2, p550, 1990.
30. N. Nieva, D. Arias, J. Nuclear Materials, V 359, p29-40, 2006.
31. P. Villar, L.D. Calvet, Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
32. Parámetros de red calculados a partir del diagrama de Rayos-X correspondiente a la muestra Zr -5 %at Sn - 3 % at Fe, aleación estudiada en la Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, UNSAM-CNEA; "Fases y Transformaciones de fases asociadas al Sistema Zr-Sn-Fe", realizada por E. N. Nieva y aprobado 5 de septiembre 2003.