

DIAGRAMA DE FASES EXPERIMENTAL Zr-Fe Y Zr-Sn-Fe DE LA ZONA RICA EN Fe A LA TEMPERATURA DE 1100°C

N.Nieva ⁽¹⁾, J.Jiménez ⁽¹⁾, A.Gómez ⁽²⁾, D.Arias ⁽³⁾ y M.S.Granovsky ^(3,4)

(1) Laboratorio de Física del Sólido, Depto. de Física, FaCET, Universidad Nacional de Tucumán, R.Argentina.

(2) Grupo LMFAE, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), R. Argentina.

(3) Instituto de Tecnología “J. Sabato”, CNEA, Universidad Nacional de San Martín, R.Argentina.

(4) Departamento de Materiales, CAC, CNEA, R.Argentina.

E-mail (autor de contacto): nnieva@herrera.unt.edu.ar

RESUMEN

Las aleaciones de base Zr son de gran aplicación en la industria nuclear; entre ellas las de tipo Zircaloy que contienen como base Zr y cuyos aleantes principales son Sn y Fe. Con el objeto de evaluar experimentalmente parte del diagrama de fases binario Zr-Fe y el ternario Zr-Sn-Fe en la zona rica en Fe, se procedió al diseño de diferentes aleaciones binarias en la zona cercana a la composición de los compuestos $ZrFe_2$ y Zr_6Fe_{23} y de una aleación ternaria de Zr-Sn-Fe en la región rica en Fe del sistema ternario. Todas las aleaciones se sometieron a un tratamiento térmico de dos meses a la temperatura de 1100 °C. Posteriormente se procedió a la identificación de las fases presentes utilizando para ello diferentes técnicas complementarias de caracterización (principalmente técnicas de difracción de rayos-X y de microanálisis). No se pudo observar en forma definida la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} , en ninguna de las aleaciones. En la aleación ternaria se verificó la existencia de una nueva fase ternaria de composición aproximada $Zr_{20}Sn_{14}Fe_{66}$.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Diagrama de fases – Aleaciones de circonio – Sistema Zr-Fe - Sistema Zr-Sn-Fe.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de Zr son de extendida aplicación en la industria nuclear. Entre ellas se encuentran las de tipo Zircaloy, que contienen como base al Zr y cuyos aleantes principales son Sn y Fe. Si bien estos dos elementos están presentes en un porcentaje bajo (menos del 2% en peso) el conocimiento experimental completo de los diagramas binarios y ternarios de estos sistemas metalúrgicos es fundamental.

El diagrama de fases del sistema binario Zr-Fe ha sido estudiado desde hace mucho tiempo por diversos autores. De las dos últimas décadas pueden destacarse los trabajos de las referencias [1-7]. Tal como es resumido por Arias, Granovsky y Abriata en [8], las investigaciones sobre este sistema muestran la existencia de diferentes fases intermedias. En la región rica en Zr, las fases Zr_3Fe de estructura ortorrómbica y Zr_2Fe de estructura tetragonal. En la región rica en Fe, la fase cúbica de Laves (C15) $ZrFe_2$, formada en forma congruente a 1673°C en la composición estequiométrica, estable en un rango de composición comprendido entre 66.0 y 73.0% at. de Fe y la fase Zr_6Fe_{23} , compuesto con estructura cúbica tipo Th_6Mn_{23} , que se forma por la reacción peritética $ZrFe_2 + L$

$\leftrightarrow \text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ a 1482°C. Granovsky y Arias [4] informaron que la fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ tiene un parámetro de red $a=1.168\text{nm}$ y una composición de $80.0 \pm 1.5\%$ at. de Fe.

Trabajos posteriores al de Granovsky y Arias [4] han confirmado (p.e. Abraham y col. [5]) o han puesto en duda (p.e. Stein y col. [7]) la existencia de la fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$. Las controversias seguramente se deben al tipo de transformación, peritética y “perezosa”, que daría origen a esta fase.

Respecto al sistema ternario Zr-Sn-Fe existen pocos antecedentes de trabajos experimentales sobre su diagrama de fases. Entre los primeros, del año 1960, Tanner y col. [9] estudiaron este diagrama en la región cercana al Zr puro. Algunos trabajos posteriores también centraron el estudio en la zona rica en Zr [10,11]. La revisión realizada por Raghavan [12] de 1992 se basa principalmente en los trabajos [9-11]. Por su parte, el trabajo de Nieva y Arias del año 2006 abarca una importante extensión de los cortes isotérmicos de 800 y 900°C [13]. En este último se informa sobre la existencia de dos nuevas fases ternarias en el área del diagrama analizada (entre el Zr puro, el Sn puro y el compuesto ZrFe_2). La región del diagrama comprendida entre el Sn puro, el Fe puro y el compuesto ZrFe_2 ha sido informada por Gómez, Nieva y Arias en 2007 a la temperatura de 800°C [14], habiéndose registrado la existencia de una nueva fase ternaria cuya estructura quedó sin resolver.

Con el objeto de aportar al esclarecimiento de la región rica en Fe del diagrama binario Zr-Fe, de sumar datos experimentales al diagrama ternario Zr-Sn-Fe en la zona rica en Fe y de analizar la influencia del agregado del Sn en la estabilidad de la fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$, en el presente trabajo se han fabricado dos aleaciones binarias y una ternaria y se las ha sometido a un tratamiento térmico prolongado de alta temperatura. Anterior y posteriormente a los tratamientos térmicos se procedió a la identificación de las fases presentes en las aleaciones utilizando para ello diferentes técnicas complementarias de caracterización (principalmente técnicas de difracción de rayos-X y de microanálisis).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la tabla 1 se exponen la denominación y composición nominal de las aleaciones fabricadas. Se indica además el tratamiento térmico efectuado sobre las mismas.

Tabla 1. Composición química nominal y tratamiento térmico de las aleaciones.

Muestra	% peso			% atómico			TT 1100°C [horas]
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	
J1-1100	34.0	-	66.0	24.0	-	76.0	1464
J2-1100	29.9	-	70.1	20.7	-	79.3	1464
J5-1100	6.1	8.0	85.9	4.0	4.0	92.0	1464

Las muestras (botones de aproximadamente 12g para las binarias y 8g para la ternaria) se fabricaron en un horno de arco con electrodo de tungsteno no consumible y crisol de cobre refrigerado con agua, con presión de argón de alta pureza (99.999%). Con el objeto de homogeneizar las muestras se realizaron cuatro fusiones de cada muestra. Los elementos utilizados para fabricar las aleaciones fueron: Zr (99.9%, 600ppm en peso de Fe, 200ppm en peso de O), Sn (99.999% en peso) y Fe (99.95 %, en peso).

Para la realización de los tratamientos térmicos las muestras fueron cuidadosamente limpiadas, envueltas en láminas de tantalio y colocadas en un tubo de vidrio de sílice también previamente limpiado y secado. El tubo, luego de hacer vacío mejor que 10^{-6} mbar, se purgó con argón de alta pureza y se selló manteniendo presión interna de argón. Las muestras fueron templadas en agua sin rotura.

Para la observación metalográfica y el microanálisis semicuantitativo con SEM-EDS (Scanning Electronic Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) las muestras tratadas térmicamente

fueron preparadas puliéndolas en una primera etapa con papel de carburo de silicio y en la etapa final con pasta de diamante, hasta una granulometría de 0.25µm. Posteriormente fueron atacadas químicamente con una solución acuosa de ácido nítrico y ácido fluorhídrico. El microanálisis cuantitativo se realizó con una microsonda analítica de electrones (MAE) CAMECA SX-50 con 20 KV de voltaje acelerador

Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos-X se irradió sobre una superficie pulida de cada muestra (hasta pasta de diamante de 1µm, área expuesta a la radiación 150 mm² aprox.). Se utilizó un difractómetro con ánodo de cobre Bruker AXS D8 (5mA, 20KV). La identificación de las fases cristalinas y la medición de los parámetros de red se hicieron por medio del programa PowderCell2.3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en el presente trabajo. Se indican en la misma: las principales fases identificadas en cada muestra tratada térmicamente, su estructura cristalina y parámetros de red medidos y su composición química (medida con microanálisis, valor medio y desviación *standard* en los casos en que fue posible hacerlo).

Tabla 2. Fases mayoritarias identificadas en las muestras tratadas térmicamente.
Estructura y composición.

Muestra	Fase	Estructura		Parámetro de red [10 ⁻¹⁰ m]	Composición [%at]		
		Simetría	Tipo		Zr	Sn	Fe
J1-1100 binaria	ZrFe ₂	Cúbica	MgCu ₂	a=7.030	27.9±0.3	-	72.1±0.3
	Fe(α)	Cúbica	W	a=2.870	0.2	-	99.8
J2-1100 binaria	ZrFe ₂	Cúbica	MgCu ₂	a=7.032	28.3±0.4	-	71.7±0.4
	Fe(α)	Cúbica	W	a=2.870	0.1	-	99.9
J5-1100 ternaria	Fase τ	Hexagonal	MgNi ₂	a=5.002 c=16.200	20.1	14.2	65.7
	Fe(α)	Cúbica	W	a=2.882	0.1±0.1	1.9±0.1	98.0±0.1

3.1. Aleaciones binarias

En la muestra J1-1100 se ha observado, en los difractogramas de RX, la presencia de dos fases mayoritarias: la fase ZrFe₂, fase de Laves C15 de simetría cúbica, y la fase que denominamos Fe(α), de simetría cúbica, con los parámetros de red indicados en la Tabla 2. Algunos picos de difracción muy minoritarios podrían estar indicando la existencia de una tercera fase, la correspondiente a la fase Zr₆Fe₂₃. Sin embargo, tanto la observación metalográfica como los resultados de microanálisis solo permiten distinguir las dos fases mayoritarias arriba mencionadas. La comparación entre los difractogramas de esta misma aleación, recién fundida y luego tratada térmicamente, indican un claro crecimiento de la fase ZrF₂ y una disminución de la presencia del Fe(α). En el difractograma de esta aleación recién fundida se observan los picos de una tercera fase que sería la que denominamos ZrFe₂ (C36). Esta ha sido identificada como una fase de Laves de estructura cristalina hexagonal tipo MgNi₂ y ha sido informada en el binario Zr-Fe como existente entre los 1240 y 1345°C formada a partir de la reacción peritética ZrFe₂ (C15)+L ↔ ZrFe₂ (C36) [7].

Por su parte, en la aleación J2, cuya composición se diseñó en base a la composición del compuesto Zr₆Fe₂₃, no pudo observarse la presencia de la fase Zr₆Fe₂₃. Tanto en la muestra recién fundida como en la muestra tratada térmicamente J2-1100 se observó la presencia de dos fases mayoritarias, las mismas observadas en la J1-1100: las fases cúbicas ZrFe₂ y Fe(α), con un crecimiento apreciable de la primera respecto a la segunda entre la muestra recién fundida y la muestra tratada térmicamente.

Con los resultados obtenidos en el presente trabajo no es posible asegurar la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} . Indudablemente el carácter peritético y de lenta formación de la misma impide su observación en los tiempos experimentales aplicados.

3.2. Aleación ternaria

En la muestra J5-1100 se observa la presencia de sólo dos fases. La composición de las mismas está indicada en la tabla 2. Una de ellas es la fase cúbica identificada como $Fe(\alpha)$ con Sn en solución. La otra fase es una fase hexagonal, observada por los autores en el ternario en un trabajo anterior [14] a la temperatura de $800^\circ C$, aproximadamente en la misma composición, pero sin resolución de su estructura y denominada fase τ . En el presente trabajo esta ha sido identificada como una fase de Laves con la misma estructura cristalina que la $ZrFe_2$ (C36). En el presente trabajo conservamos la denominación de fase τ . Según lo observado en el presente trabajo y en [14] esta fase es estabilizada por el agregado de Sn, al menos entre las temperaturas comprendidas entre 800 y $1100^\circ C$. Algo parecido ha sido observado en el sistema $Zr-Sb-Fe$ en donde el agregado de Sb produce la aparición de una fase hexagonal que los autores denominan $Zr(Fe_{1-x}Sb_x)_2-y$ con parámetros de red $a=0.50847nm$ y $c=1.6659 nm$ a la temperatura de $800^\circ C$ [15]. Cabe agregar que en este último trabajo los autores hacen notar que la fase Zr_6Fe_{23} no ha sido observada en sus aleaciones binarias $Zr-Fe$, atribuyendo esto a la “extremadamente lenta” formación peritética de la misma.

En la figura 1 se observan los puntos de composición medidos por la MAE volcados directamente sobre el sector del triángulo de Gibbs bajo estudio. Para el análisis y determinación de las fases presentes se empleó el método TALF propuesto por los autores en un trabajo anterior [16]. En la figura se observa que la composición de la aleación J5 se encuentra sobre la línea de correspondencia (*tie line*) entre las dos fases identificadas, las cuales están en los extremos de la línea experimental. Se indican en la misma figura, y sólo como referencia, la composición de la fase Zr_6Fe_{23} y el límite pobre en Zr de la fase $ZrFe_2$ sobre el lado del binario $Zr-Fe$.

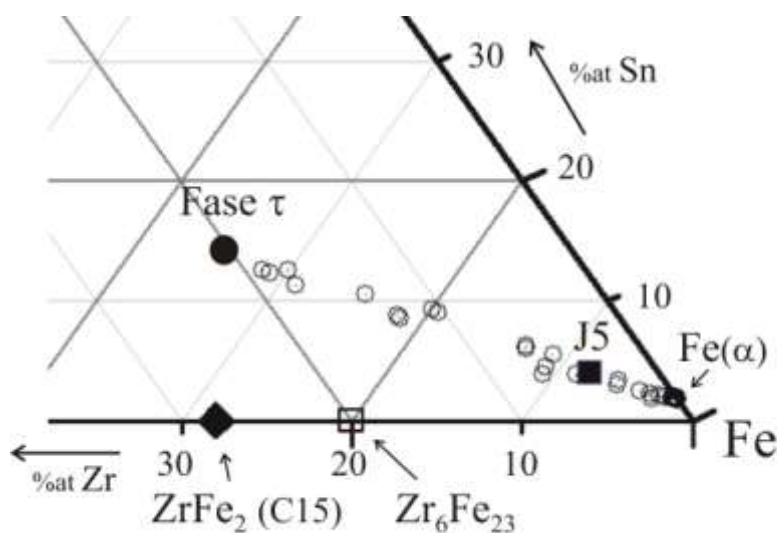


Figura 1. Corte isotérmico de $1100^\circ C$. Se indican sobre el diagrama ternario: la composición de la aleación J5, la composición de las fases identificadas (Fase τ y $Fe(\alpha)$) y sólo como referencia la composición de los compuestos $ZrFe_2$ (C15) y Zr_6Fe_{23} .

En las figuras 2(a) y 2(b) se muestran dos micrografías representativas de las microestructuras de las muestras J2-1100 y J5-1100. Sobre ellas están indicadas las fases principales identificadas en este trabajo.

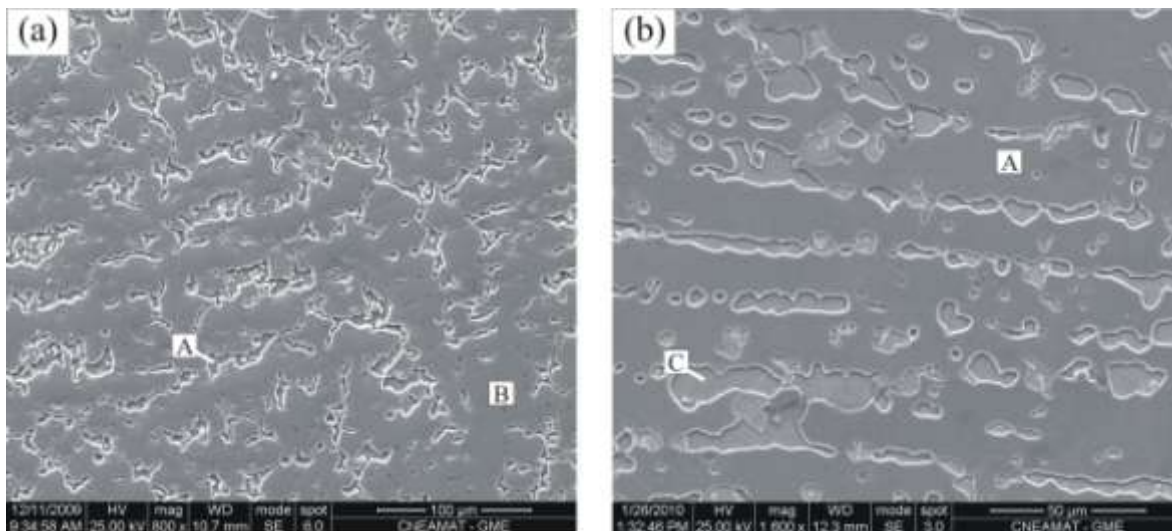


Figura 2. Micrografías tomadas con microscopio electrónico, representativas de las microestructuras de las muestras (a) J2-1100 y (b) J5-1100. Se indican: (A) fase $Fe(\alpha)$, (B) fase $ZrFe_2$, (C) Fase τ .

4. CONCLUSIONES

(a) No se ha observado la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} en las aleaciones binarias y ternarias tratadas térmicamente.

(b) Se ha confirmado la existencia de una nueva fase ternaria τ en el sistema ternario Zr-Sn-Fe, de composición aproximada $Zr_{20}Sn_{14}Fe_{66}$. Es una fase de Laves C36 de estructura cristalina hexagonal tipo $MgNi_2$, estabilizada a $1100^\circ C$ por el agregado de Sn.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado por el Concejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán (CIUNT) en el marco del Proyecto Código 26/E433. Deseamos agradecer a los Ings. E. Gonzo y P. Villagrán del LASEM (U.N. de Salta) y a A. Domínguez y P. Reynoso de CAC-CNEA por las mediciones con SEM-EDS. También agradecemos a R. Ramelli y R. González de CAC-CNEA por las mediciones con Microsonda. Y a Gabriel Juárez que participó en una etapa del trabajo.

REFERENCIAS

1. Z. M. Alekseeva and M. V. Korotkova, "The Fe-Zr phase diagram"; Russian Metallurgy, Vol. 4 (1989), p. 197-203.
2. Y. Liu, S. M. Allen and J. D. Livingston, "An investigation of Fe_3Zr phase"; Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 32 (8) (1995), p. 1129-1132.
3. C. Servant, C. Gueneau and I. Ansara, "Experimental and thermodynamic assessment of the Fe-Zr system"; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 220 (1995), p. 19-26.
4. M. S. Granovsky and D. Arias, "Intermetallic phases in the iron-rich region of the Zr-Fe phase diagram"; Journal of Nuclear Materials, Vol. 229 (1996), p. 29-35.

5. D. P. Abraham, J. W. Richardson Jr and S. M. McDeavitt, "Formation of the $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ phase in an Fe-Zr alloy"; *Scripta Materialia*, Vol. 37 (2) (1997), p. 239-244.
6. L. Kumar, R. V. Ramanujan, R. Tewari, P. Mukhopadhyay and S. Banerjee, "Active eutectoid decomposition in Zr-3 wt.% Fe"; *Scripta Materialia*, Vol. 40 (6) (1999), p. 723-728.
7. F. Stein, G. Sauthoff and M. Palm, "Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system"; *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 23 (6) (2002), p. 480-494.
8. D. Arias, M.S. Granovsky and J.P. Abriata, "Fe-Zr (Iron-Zirconium)" en "Phase Diagrams of Binary Iron Alloys", Ed. H. Okamoto, ASM Int. Materials Park, 1993, p. 467-472.
9. L.E. Tanner and D.W. Levinson, "The system zirconium-iron-tin"; *Transactions of the ASM*, Vol. 52 (1960), p. 1115-1136.
10. N.V. Korotkova, "The zirconium corner of the phase diagram Zr-Sn-Fe"; *Russ. Metall.*, Vol. 5 (1990), p. 201-208.
11. D.L. Kudryatsev and I.A. Tregubov, "Esquina del circonio del diagrama de estado y propiedades de las aleaciones del sistema circonio-hierro-estaño" en "Física y Química de Aleaciones de Circonio" [en ruso], Academia de Ciencias de la URSS, Moscú, 1968, p. 133-138.
12. V. Raghavan, "The Fe-Sn-Zr (Iron-Tin-Zirconium)" en "Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, part 6", Ed. Indian Institute of Metals, Calcuta, 1992, p. 1199-1204.
13. Nieva and D.Arias, "Experimental partial phase diagram of the Zr-Sn-Fe system"; *Journal of Nuclear Materials*; Vol. 359 (1-2) (2006), p. 29-40.
14. A. Gómez, N. Nieva y D. Arias, "Zona rica en hierro del diagrama de fases ternario circonio-estaño-hierro", *Anales SAM/CONAMET*, 2007, p. 374-378.
15. G. Melynk, A. Leithe-Jasper, P. Rogi and R. Skolozdra, "The Antimony-Iron-Zirconium (Sb-Fe-Zr) System"; *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 20 (5) (1999), p. 497-507.
16. N.Nieva, M.Canay y D.Arias, "Método para el trazado de diagramas de fases de sistemas ternarios a partir de mediciones de microsonda analítica de electrones. Método TALF: Trazado Automático de Límites de Fases", *Anales Jornadas SAM-CONAMET/SIMPOSIO MATERIA*, 2003, p. 373-376.