

TRANSFORMACION PERITECTICA $ZrFe_2 + L \Rightarrow Zr_6Fe_{23}$

M. Granovsky, D. Arias.

Departamento de Materiales.

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Libertador 8250, 1429 Buenos Aires.

En la región rica en Fe del diagrama de fases Fe-Zr hay en la literatura controversia acerca de la existencia de la fase peritética. Continuando con trabajos anteriores se estudió la existencia y estabilidad de dicha fase en temperatura y composición. Se utilizaron muestras de diferentes composiciones (75, 77, 85 y 96 % at. de Fe) tratadas térmicamente a temperaturas entre 1000° C y 1400° C.

El análisis de fases se realizó con técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido y Microanálisis con Microsonda Electrónica. Los resultados indicaron la presencia de la fase peritética de composición correspondiente a la estequiometría Zr_6Fe_{23} . Se confirmará también que dicha transformación es muy lenta, en acuerdo con modelos propuestos en la literatura para transformaciones peritéticas.

INTRODUCCION

El sistema Fe - Zr ha sido estudiado por diversos autores, en particular la zona rica en Fe (Fig. 1)¹ presenta dos fases intermetálicas:

a) Alrededor del 67% at. de Fe, la fase $ZrFe_2$ que funde congruentemente a 1673° C y que presenta una estructura cristalina cúbica de Laves del tipo $MgCu_2$ en todo el rango de temperatura y su rango de estabilidad en composición se extiende entre 65,7 y 72,3 % at. de Fe.

b) Svechnikov y col.² identificaron otro intermetálico que llamaron $ZrFe_3$, que sería producto de la reacción peritética $ZrFe_2 + L \Rightarrow ZrFe_3$, estable desde 1483° C y con estructura cristalina cúbica del tipo $Mn_{23}Th_6$. Gonser y colaboradores³, identificaron en esa región del diagrama sólo la fase $ZrFe_2$ al igual que Aleksceva y col.⁴.

En comunicaciones anteriores⁵ se mostraron datos experimentales que nos permitieron identificar el intermetálico con estructura cúbica del tipo $Mn_{23}Th_6$.

A partir de las características de esta transformación peritética $ZrFe_2 + L \Rightarrow ZrFe_3$, que presenta un rango de composición muy pequeño y teniendo en cuenta los estudios realizados por St. John et al.^{6,7,8} quienes proponen que la reacción peritética en casos como el presente pueden ocurrir a temperaturas de sobrefriamiento tales que dicha reacción sea suprimida parcial o totalmente, es posible analizar los resultados del presente trabajo.

MATERIALES Y TECNICAS UTILIZADAS.

Con Zr de pureza 99,95% y Fe de pureza 99,999% se fundieron muestras de composiciones:

$Zr_{25}Fe_{75}$, $Zr_{23}Fe_{77}$, $Zr_{15}Fe_{65}$ y Zr_4Fe_{96} , en horno de arco con atmósfera de argón.

Las muestras fueron tratadas térmicamente según indica la Tabla I, encapsuladas en tubos de cuarzo con atmósfera de argón y protegidas con tantalio para evitar su contaminación con silicio.

T.T. N°	muestras	temp (°C)	tiempo
1	$Zr_{23}Fe_{77}$ $Zr_{15}Fe_{65}$	1300	22 hs.
2	$Zr_{23}Fe_{77}$ $Zr_{15}Fe_{65}$ Zr_4Fe_{96}	1012	1896 hs.
3	$Zr_{25}Fe_{75}$ $Zr_{23}Fe_{77}$	1415	20 min.
4	$Zr_{15}Fe_{65}$	1345	5 min.

TABLA I

El objetivo de los T.T. N° 1, 2 y 3 fue continuar con el estudio de la evolución de los intermetálicos presentes con la temperatura, mientras que el T.T. N° 4 se realizó con el objeto de verificar la temperatura eutéctica en esa región del diagrama.

Las técnicas para la identificación de fases utilizadas fueron: difracción de Rayos X con radiación de Co, microanálisis con microsonda electrónica y microscopía óptica y electrónica de barrido.

RESULTADOS Y DISCUSION.

El análisis de los diagramas de difracción de rayos X (DRX) nos permitió identificar, en todas las muestras, tres fases: $ZrFe_2$ con estructura cristalina cúbica de Laves (del tipo $MgCu_2$) de parámetro de red $a \approx 7,03 \text{ \AA}$ variable levemente con la composición, $Fe(\alpha)$ de estructura cúbica centrada en el cuerpo y parámetro de red $a \approx 2,87 \text{ \AA}$ y otra fase cúbica del tipo $Mn_{23}Th_6$ de parámetro de red $a \approx 11,69 \text{ \AA}$, variable levemente con la composición. En los diagramas de DRX de la muestra con menor contenido de Zr (4%), aunque, al igual que en las anteriores, se identificaron las tres fases, se observó una gran disminución de los picos correspondientes a la fase $ZrFe_2$.

Las medidas de composición de cada fase para los T.T.N° 1 y 2 (medidas con microsonda electrónica) resultaron ser: $ZrFe_2 \approx 74\%$ at. de Fe y la fase peritética $\approx 80\%$ at. de Fe coincidente, dentro de los errores experimentales, con la estequiometría de la estructura cristalina Zr_6Fe_{23} .

En las muestras sometidas al T.T. N° 3 se identificaron las tres fases, no habiéndose observado una evolución muy grande con la temperatura con respecto a los T.T. anteriores: esto indica que la competencia entre la reacción peritética y la eutéctica es muy importante, mostrando además que la difusión del Fe en estos intermetálicos es muy lenta.

Las metalografías ópticas y electrónicas de barrido mostraron esta lenta evolución con la temperatura. En la Fig. 2 se presentan algunas de ellas.

En la muestra sometida al T.T. N° 4 se observó metalográficamente, Fig.3, que la zona central presenta granos de $ZrFe_2$ rodeados de eutéctico $Zr_6Fe_{23} + L$ de composición media 89% at. de Fe (medida con microsonda electrónica), mientras que la periferia sólo presenta eutéctico de igual composición. Con el método de conteo sistemático de puntos (según normas ASTN) el porcentaje de $ZrFe_2$ considerando toda su superficie, se estimó en 13%, mientras que en la zona central, sin considerar el borde eutéctico, ese valor ascendió a 59%. Esta experiencia indica que para esa composición y a 1345°C el material funde parcialmente y por lo tanto la temperatura eutéctica se halla por debajo, aunque muy cercana a la misma. La presencia de la fase $ZrFe_2$ indica que la transformación peritética tuvo lugar a una temperatura menor que la temperatura peritética y al reducir-

se el campo de $Zr_6Fe_{23} + L$ se retiene mayor cantidad de la fase de alta temperatura.

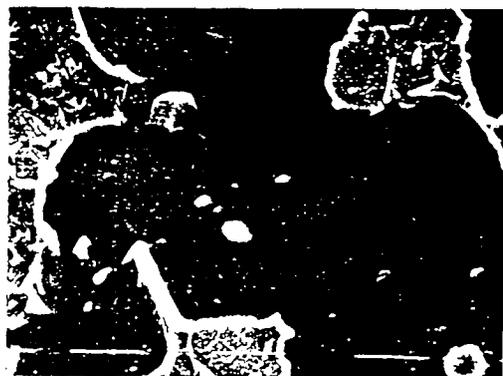
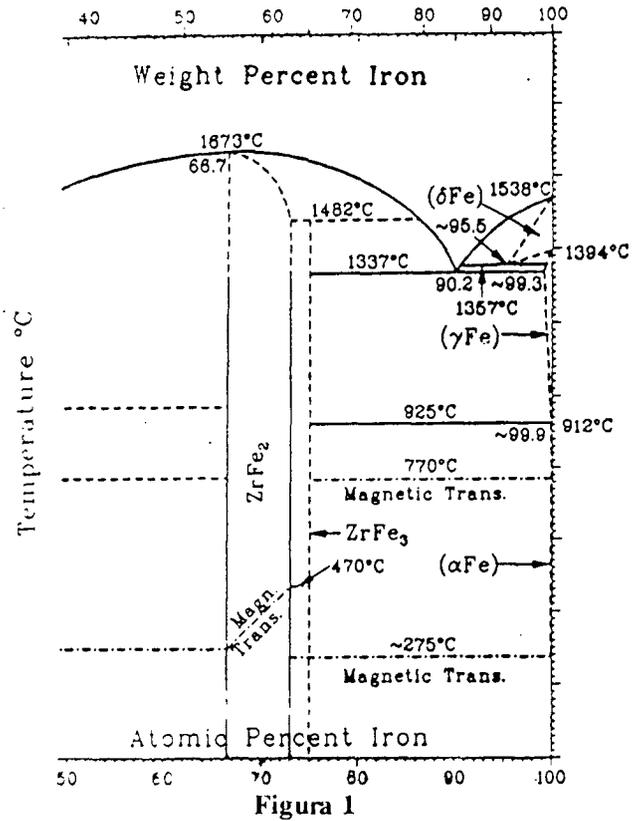
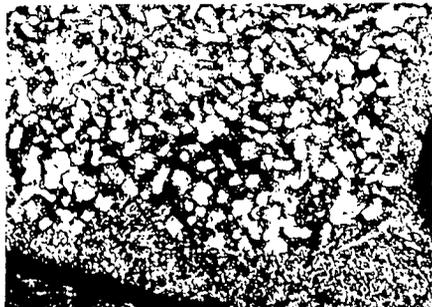
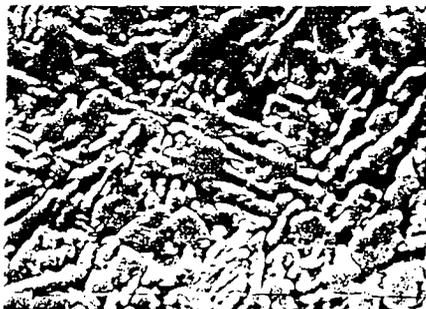


Figura 2



Zr₆Fe₂₃ T.T. N° 4 METALOGRAFIA OPTICA 100 X



Zr₆Fe₂₃ T.T. N° 4 METAL. ELECTRONICA 1600 X

Figura 3

CONCLUSIONES.

-El intermetálico llamado hasta el presente ZrFe₃ tiene estequiometría Zr₆Fe₂₃ y es estable en las condiciones estudiadas.

-La temperatura eutéctica es del orden de la presentada en [1] y su composición es c=89 % at. de Fe.

-La transformación peritética $ZrFe_2 + L \Rightarrow Zr_6Fe_{23}$ se produce por debajo de la temperatura peritética.

REFERENCIAS

1. D. Arias, J. Abriata. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 9 (5) 597 - 604. 1988.
2. V. N. Svechnikov, V. M. Pan, A. Ts. Spektor. Russ.J.Inorg. Chem. 8 (9) 1106 - 1109. 1963.
3. F. Aubertin, U. Gonser, S. L. Campbell, H. G. Wagner, Z. Metallkd. 76 (4) 237 - 244. 1985.
4. Z. Alekseeva, M. V. Korotkova. Izvestiya Akad. Nauk SSSR Metally. 4, 202 - 208. 1989.
5. M. Granovsky, D. Arias. Anales A.F.A. 1, 185 - 187. 1989.
6. D. H. St. John, L. M. Hogan. J. of Mater. Sc. 19, 939 - 948, 1984.
7. D. H. St. John, L. M. Hogan. Acta Metall. 35 (1) 171 - 174, 1987.
8. D. H. St. John. Acta Metall. Mater. 38 (4) 631 - 636. 1990.