

EQUILIBRIOS DE FASES A 900°C y 1100°C EN EL SISTEMA Ti-Sn-Cr

S.F. Aricó*, And L.M. Gribaudo

Departamento Materiales – Centro Atómico Constituyentes - CNEA
Avda. Gral Paz 1499 –San Martín - (1650) –Buenos Aires - Argentina
e-mail: arico@cnea.gov.ar

Este trabajo forma parte de un proyecto cuyo objetivo es determinar experimentalmente los dominios de fases en equilibrio del sistema cuaternario Zr-Ti-Sn-Cr. En la presente comunicación se aportan nuevos resultados relacionados con equilibrios a 900 y 1100°C del sistema ternario Ti-Sn-Cr. Para tal fin se fabricaron cuatro aleaciones con diferentes contenidos de los elementos constituyentes. Muestras de estas aleaciones fueron tratadas isotérmicamente a dos temperaturas, a T=900°C durante 1000 h y a T=1100°C durante 800 h, para lograr el equilibrio entre las fases. Se reconocieron los diversos equilibrios aplicando un conjunto independiente de técnicas de caracterización tales como metalografía óptica, difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo en una microsonda electrónica. Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo junto con la información bibliográfica evaluada críticamente se conjugan para proponer los equilibrios en los cortes isotérmicos a 900 y 1100°C del sistema ternario Ti-Sn-Cr.

This work is part of a project whose main objective is to settle experimentally stable phase domains of the quaternary system Zr-Ti-Sn-Cr. Results related to phases in equilibrium at 900 and 1100 °C of the ternary system Ti-Sn-Cr are presented. Four representative alloys were fabricated. Specimens of them were heat treated at 900 °C for 1000 h and 1100 °C for 800 h in order to attain equilibrium. Characterization methods were: optical microscopy observations, analysis of X-ray diffraction patterns and quantitative microanalysis of elements by microprobe measurements. The Ti-Sn-Cr ternary system results, together with others, previously published and critically assessed, are used to sketch and propose isothermal sections at 900 and 1100 °C of the ternary system Ti-Sn-Cr.

I. INTRODUCCIÓN

La información bibliográfica acerca del sistema ternario Ti-Sn-Cr es muy escasa. Tal es así que no fue encontrado en la bibliografía especializada ningún diagrama que permita conocer los dominios de existencia de fases en equilibrio. Por el contrario, se dispone de abundante información de los sistemas binarios límites que componen el ternario Ti-Sn-Cr.

El diagrama de equilibrio del sistema Ti-Sn fue revisado y publicado por Murray ⁽¹⁾ en 1987. Entre 900°C y 1100°C las fases que participan de los distintos equilibrios (según composición creciente en Sn) son: la solución sólida β de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y los compuestos de estructura hexagonal Ti_3Sn , Ti_2Sn , Ti_5Sn_3 , y Ti_6Sn_5 .

Con relación al sistema Ti-Cr Murray ⁽²⁾ presentó en 1987 la última revisión crítica del diagrama de equilibrio. Entre 900°C y 1100°C las fases que están presentes son: la solución sólida β y las fases de Laves denominadas $\alpha TiCr_2$ de estructura cúbica tipo C15 y $\beta TiCr_2$ de estructura hexagonal tipo C14.

Por otra parte, Predel y Sandig ⁽³⁾ presentaron en 1969 la más reciente revisión crítica al diagrama de fases del sistema Sn-Cr. En el intervalo de temperaturas de interés sólo se observan fases que involucran a los componentes puros. El Cr presenta una estructura bcc tipo A_2 y el Sn (fase que reconoceremos como βSn) es tetragonal centrada en el cuerpo tipo A_5 .

El objetivo del presente trabajo se centra en la determinación experimental de varios de los dominios de estabilidad de las fases formables a 900°C y 1100°C en el sistema ternario Ti-Sn-Cr.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras se fabricaron utilizando Ti con 99,9% de pureza (impurezas principales: 400-500 ppm de Fe, 400-500 ppm de O), Sn 99,999% y Cr con pureza superior al 99,85% (impureza ppal. Fe < 50 ppm). Las aleaciones se fabricaron por fundición en horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno en crisol de cobre bajo atmósfera de argón. Las composiciones de las cuatro aleaciones elaboradas se presentan en la Tabla I.

Dos grupos de muestras tomadas de las cuatro aleaciones fueron tratados isotérmicamente a distintas temperaturas: uno a T=900°C durante 1000 horas y el otro a T=1100°C durante 800 horas. La duración de los tratamientos se eligió en concordancia con otros trabajos similares ^(4,5). Las muestras fueron encapsuladas en un tubo de sílice bajo atmósfera de argón para evitar la contaminación con gases atmosféricos. Cada probeta se recubrió con una lámina de tantalio previamente decapada y desengrasada para evitar posibles reacciones con la sílice. Cada tratamiento isotérmico finalizó con un templado en agua de las probetas sin rotura de los encapsulados.

* correspondencia a S.F. Aricó arico@cnea.gov.ar.

TABLA I: COMPOSICION DE LAS ALEACIONES

Aleación	Ti (% at.)	Sn (% at.)	Cr (% at.)
1	24,3	60,7	15,0
2	59,8	20,2	20,0
3	20,6	19,4	60,0
4	33,4	46,6	20,0

Error máximo en composiciones: $\pm 0,1\%$ at.

La caracterización de las fases presentes en cada etapa del trabajo se realizó aplicando tres técnicas independientes: observación de la estructura por microscopía óptica, análisis de difractogramas de rayos X y determinación de composición por microanálisis cuantitativo.

El análisis metalográfico se realizó en un microscopio Olympus modelo BX60M con un aumento máximo de 750x. La diferencia de dureza que presentaban las distintas fases permitió, en cada muestra, revelar la microestructura con un pulido mecánico hasta polvo de diamante de 1µm. Los difractogramas de rayos X obtenidos corresponden a muestras en forma de polvos. Se trabajó en un difractómetro automático Phillips modelo PW3710 utilizando radiación CuKα. El microanálisis cuantitativo se realizó con una Microsonda Electrónica CAMECA SX50, operando con un potencial acelerador de 20 kV y se recalibró el equipo antes de cada sesión de medición con patrones puros de Ti, Sn y Cr.

III. RESULTADOS

En la Tabla II se detallan las fases identificadas en cada una de las muestras utilizando las distintas técnicas de caracterización. Las fases se enuncian teniendo en cuenta su presencia relativa en cada muestra en orden decreciente.

TABLA II: FASES IDENTIFICADAS

Aleación	Fundición	Tratamiento isotérmico	
		900°C	1100°C
1	Ti ₆ Sn ₅ βSn(L) Cr	Ti ₆ Sn ₅ Cr	Ti ₆ Sn ₅ Cr
2	Ti ₃ Sn β	Ti ₃ Sn αTiCr ₂ Ti ₆ Sn ₅ β	Ti ₃ Sn αTiCr ₂ Ti ₂ Sn Cr
3	Cr Ti ₆ Sn ₅	Cr Ti ₆ Sn ₅	Cr Ti ₆ Sn ₅
4	Ti ₆ Sn ₅ Cr βSn(L)	Ti ₆ Sn ₅ Cr	Ti ₆ Sn ₅ Cr

Se denomina βSn(L) a la fase reconocida al caracterizar las muestras a temperatura ambiente como βSn pero su morfología analizada al microscopio permite afirmar que, a la temperatura de tratamiento, se

encontraba en estado líquido. La nomenclatura del resto de las fases identificadas que se incluyen en la Tabla II obedece a que sus estructuras cristalinas fueron informadas y nominadas previamente en los sistemas binarios Ti-Sn, Ti-Cr y Cr-Sn. Cada compuesto binario a su vez contiene en poca cantidad al tercer elemento en solución, pero la presencia de éste no modifica la estructura cristalina originalmente identificada como compuesto binario. En las cuatro aleaciones estudiadas no se reconocieron compuestos estequiométricos ternarios.

En la aleación 2 se identificaron cuatro fases luego de los tratamientos isotérmicos. Se puede asegurar que estas muestras no alcanzaron el equilibrio termodinámico global porque si así fuera sería un punto invariante de acuerdo a la regla de las fases. La invariación surgida de estas muestras se discutirá detalladamente más adelante.

En las Tablas III y IV se presentan las determinaciones experimentales de composición que corresponden a las distintas fases identificadas en las cuatro aleaciones. La Tabla III corresponde a las muestras tratadas isotérmicamente a 900°C y la tabla IV a las tratadas a 1100°C.

TABLA III: COMPOSICION DE LAS FASES A 900°C

Fases	% en átomos			
	Ti	Sn	Cr	
1	Ti ₆ Sn ₅ Cr	41,4 ± 0,7 97 ± 1	47,2 ± 0,8 0	11,4 ± 0,6 3 ± 1
2	Ti ₃ Sn αTiCr ₂ Ti ₆ Sn ₅ β	72,8 ± 0,5 34,8 ± 0,5 54 - 45 50 - 53	24,7 ± 0,3 0,6 ± 0,3 43,5 ± 0,5 10 - 14	2,5 ± 0,3 64,6 ± 0,4 3 - 11 36 - 39
3	Cr Ti ₆ Sn ₅	2,8 ± 0,5 47,2 ± 0,7	0,4 ± 0,2 42,3 ± 0,5	96,8 ± 0,6 10,5 ± 0,9
4	Ti ₆ Sn ₅ Cr	47,0 ± 1,2 2,9 ± 0,7	42,3 ± 0,8 0,5 ± 0,4	10,7 ± 1,1 96,6 ± 0,9

TABLA IV: COMPOSICION DE LAS FASES A 1100°C

Fases	% en átomos			
	Ti	Sn	Cr	
1	Ti ₆ Sn ₅ Cr	41,3 ± 0,6 96 ± 1	47,0 ± 0,6 0	11,7 ± 0,8 4 ± 1
2	Ti ₃ Sn αTiCr ₂ Ti ₂ Sn Cr	69,1 ± 0,5 35,1 ± 0,9 62,4 ± 0,4 5,1 ± 0,8	24,7 ± 0,4 3,3 ± 1,3 32,0 ± 0,3 0,2 ± 0,1	6,2 ± 0,4 61,6 ± 1,2 5,6 ± 0,3 94,7 ± 0,7
3	Cr Ti ₆ Sn ₅	1,7 ± 0,7 44,5 ± 0,6	0,4 ± 0,1 43,4 ± 0,3	97,9 ± 0,6 12,1 ± 0,6
4	Ti ₆ Sn ₅ Cr	46,8 ± 1,0 3,1 ± 0,6	42,5 ± 0,7 0,6 ± 0,3	10,7 ± 1,3 96,3 ± 1,1

Las probetas tratadas a 900°C y 1100°C de las aleaciones 1 y 4 sufrieron una importante pérdida de Sn debido a la percolación. Este hecho se confirmó al

observar restos de líquido adherido a las envolturas de tantalio luego del templado. Por ello, los valores de microsonda medidos en las fases restantes (Ti_6Sn_5 y Cr) resultaron similares a los de la aleación 3.

La aleación 2 no alcanzó el equilibrio termodinámico luego de los tratamientos isotérmicos, sin embargo se pueden inferir algunos resultados. Es por ello que se analizó minuciosamente su evolución y se pudo arribar a ciertas conclusiones.

En la Figura 1 se presenta una metalografía representativa de la estructura de fundición de la aleación 2. Se observa una solidificación primaria de fase β (gris oscuro) y el compuesto Ti_3Sn como parte de una morfología de precipitación secundaria tipo eutéctica junto con β . A $900^\circ C$, la fase β sufrió una descomposición parcial que originó la formación de la fase de Laves $\alpha TiCr_2$ y el compuesto Ti_6Sn_5 . En la Tabla III se puede observar que $\alpha TiCr_2$ incorporaría una mínima cantidad de Sn mientras que el compuesto Ti_6Sn_5 aceptaría Cr en cantidades importantes pudiendo alcanzar hasta un 11% atómico. El compuesto Ti_3Sn seguiría presente manteniendo aproximadamente un 2,5% at. de Cr en solución aunque se observa la evolución de la morfología tipo eutéctica que lo contiene. En pequeñas zonas bien localizadas se observó además la formación de un precipitado cuya composición responde a la estequiometría Ti_2Sn con una pequeña cantidad de Cr, este resultado no pudo ser confirmado en el difractograma de rayos X correspondiente.

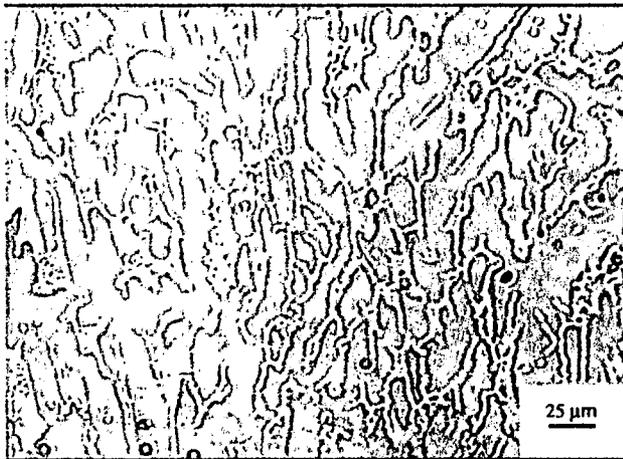


Figura 1: Ti-20,2%Sn-20%Cr. Estructura de fundición. Pulida a diamante $1\mu m$. Fase β (oscura) y Ti_3Sn (clara).

En la muestra tratada a $1100^\circ C$ la descomposición de la fase β fue total mientras que el compuesto Ti_3Sn sigue presente. Los productos de la descomposición que se reconocieron son: la fase de Laves $\alpha TiCr_2$, el compuesto Ti_2Sn y Cr. Se identificaron en distintas zonas de la muestra agrupaciones de fases que representarían equilibrios locales que se justificarían por ser conglomerados con pequeñas diferencias en composición respecto de la composición global de la aleación. Gran parte de la muestra presenta la coexistencia de los compuestos Ti_3Sn y Ti_2Sn con la

fase de Laves $\alpha TiCr_2$, en otra zona importante de la muestra se observa la coexistencia de los compuestos Ti_3Sn y Ti_2Sn con Cr. En ambas, la morfología de la muestra permite suponer que el Ti_2Sn tiende a estabilizarse. Las composiciones de las fases que se presentan en la Tabla IV surgen de mediciones correspondientes en estos dominios. La Figura 2 representa una zona en que los productos de la descomposición de β son Ti_2Sn y $\alpha TiCr_2$. El Ti_3Sn se observa como pequeños precipitados esferoidales debido a la evolución de la morfología tipo eutécticoide que los contenía desde la fundición.

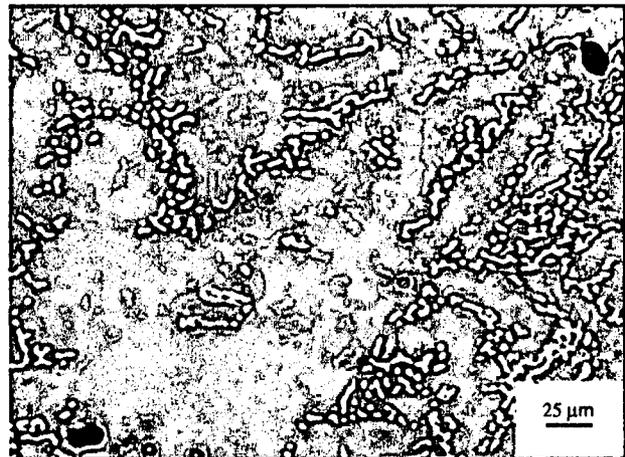


Figura 2: Ti-20,2%Sn-20%Cr. TT- $1100^\circ C$. Pulida a diamante $1\mu m$. La fase β descompone en Ti_2Sn y $\alpha TiCr_2$. El Ti_3Sn se esferoidiza (claro).

En zonas aisladas, levemente empobrecidas en Sn, se observó la coexistencia de Ti_3Sn con la fase de Laves $\alpha TiCr_2$. En ambos compuestos se determinó un claro empobrecimiento del tercer elemento en solución comparando con las regiones en que coexisten ambas fases con el compuesto Ti_2Sn . Finalmente, en alguna región muy localizada se midieron concentraciones que indicarían una presencia de los compuestos Ti_5Sn_3 y Ti_6Sn_5 . Este resultado es imposible de verificar en el difractograma de rayos X debido a que ambas fases estarían presentes en muy poca cantidad.

En la aleación 3 se observó una estructura de solidificación compuesta por dendritas de Cr y el compuesto Ti_6Sn_5 (Figura 3). Luego de los prolongados tratamientos a $900^\circ C$ y $1100^\circ C$ siguen presentes ambas fases aunque se observa en general una importante evolución en las dendritas de Cr que permite suponer que se alcanzó el equilibrio de fases en ambas temperaturas. La figura 4 representa la morfología característica observada en la muestra tratada a $1100^\circ C$.

IV. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo y la información bibliográfica relacionada con los binarios límites del sistema en estudio permiten proponer, en las Figuras 5 y 6, algunos dominios de estabilidad de fases en los cortes isotérmicos a 900 y $1100^\circ C$ del diagrama de equilibrio.

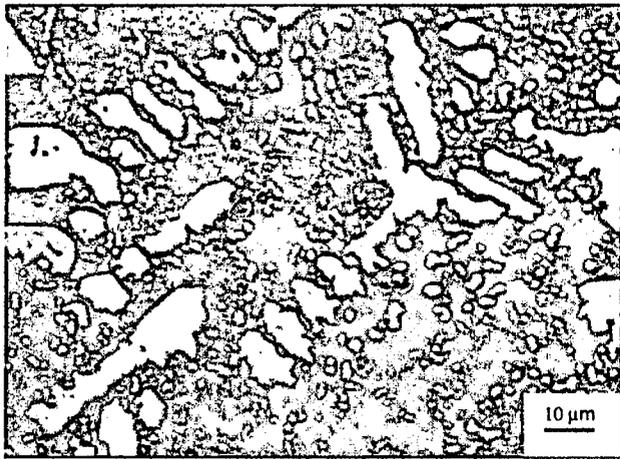


Figura 3: Ti-19,4%Sn-60%Cr. Estructura de fundición. Pulida a diamante 1 μm. Dendritas de Cr con Ti_6Sn_5 interdendrítico.

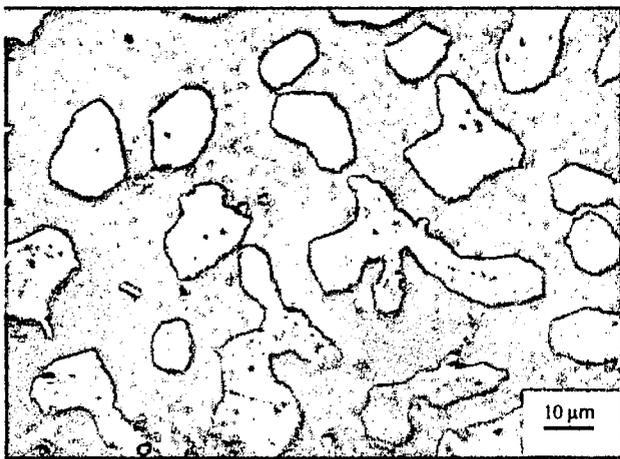


Figura 4: Ti-19,4%Sn-60%Cr. TT-1100°C. Pulida a diamante 1 μm. Cr en fase clara con matriz oscura de Ti_6Sn_5 .

En cada diagrama se incluyen puntos que indican la composición global de las cuatro aleaciones estudiadas y líneas de unión en cuyos extremos se representan las concentraciones de las fases conjugadas. Las zonas sombreadas muestran los distintos campos monofásicos y son identificados en cada caso con el nombre de la fase que lo compone. Ambos diagramas se presentan en porcentajes atómicos.

Algunos de los dominios de fase han sido trazados con criterios basados en anteriores estudios pero deben ser considerados como meramente especulativos. En este aspecto cabe decir que se realizarán nuevas aleaciones para verificar experimentalmente éstos y las regiones del diagrama aún no exploradas.

Agradecimientos

Para realizar este trabajo se contó con la colaboración de los siguientes subsidios: CNEA-P5-PID-35-2-01 y CONICET-PIP-1064-98.

Referencias

1 - Murray J., "The Sn-Ti (Tin-Titanium) System" , Phase

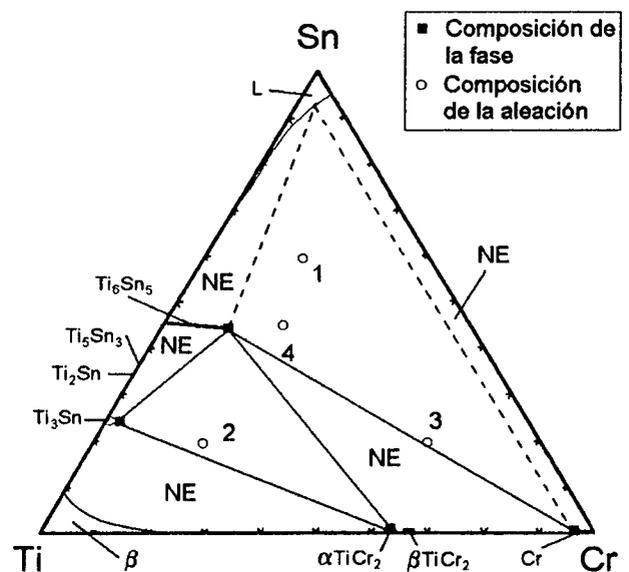


Figura 5: Corte isotérmico a 900°C del diagrama de equilibrio del sistema Ti-Sn-Cr. Se señalan las composiciones globales de las aleaciones estudiadas. Concentraciones en % at. NE= zona no explorada.

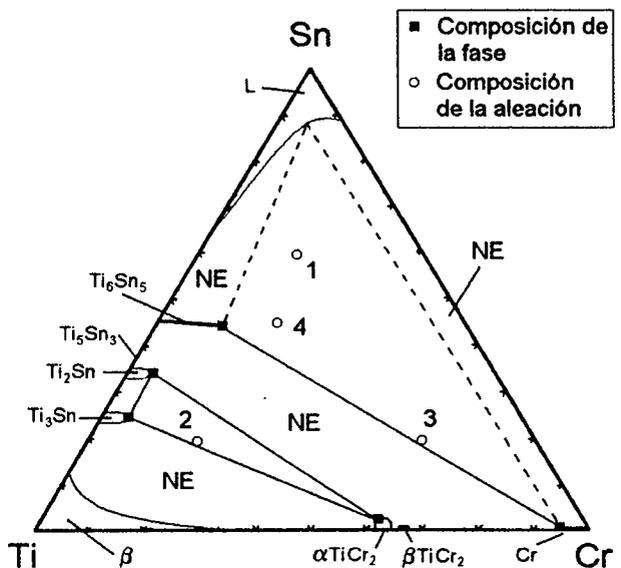


Figura 6: Corte isotérmico a 1100°C del diagrama de equilibrio del sistema Ti-Sn-Cr. Se señalan las composiciones globales de las aleaciones estudiadas. Concentraciones en % at. NE= zona no explorada.

Diagrams of Binary Titanium Alloys, 294-299 (1987).

- 2 - Murray J., "The Cr-Ti (Chromium-Titanium) System" , Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, 68-78 (1987).
- 3 - Predel B. y Sandig H., Metallkunde, **60**, 3, 208-214 (1969).
- 4 - Aricó S. y Gribaudo L., Journal of Alloys and Compounds, **306**, 245-248 (2000).
- 5 - Aricó S. y Gribaudo L., Journal of Nuclear Materials, **288**, 2-3, 217-221 (2001).