

Determinación experimental de equilibrios en el sistema Zr-Sn-O

Aricó S. F., Gribaudo L. M.

Departamento Materiales - CAC - CNEA
Avda. del Libertador 8250 - (1429) BUENOS AIRES - Argentina
e-mail: arico@cnea.edu.ar

Se fabricaron aleaciones de Zr-Sn-O por fundición en horno de arco, con distintas concentraciones de los aleantes seleccionadas según el objetivo del estudio. Se realizaron tratamientos isotérmicos a 1050 y 1300°C para lograr los equilibrios. Se emplearon distintas técnicas para caracterizar las fases presentes y establecer su composición; análisis metalográfico, difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo con microsonda electrónica. Se reconocieron distintos equilibrios de fases. Como resultante se proponen los límites de existencia de las fases en el diagrama triangular de composiciones a las temperaturas de 1050 y 1300°C.

Eight alloys corresponding to different compositions of the Zr-Sn-O system were obtained in an arc-melting furnace. Isothermic heat treatments were performed at 1050 and 1300 °C. Phase characterizations and composition measurements were determined by metallographic analysis, X-ray diffraction and electron microprobe techniques. Different equilibrium zones were recognized. Finally the phase's boundaries are proposed and drawn on the composition triangular diagram at temperatures of 1050 and 1300 °C.

Introducción

El sistema Zr-Sn-O es uno de los ternarios a tener en cuenta si se desea estudiar en forma simplificada la interacción entre una aleación del tipo Zircaloy (usada en la tecnología nuclear, compuesta de Zr, Sn y elementos minoritarios) y los gases presentes en las distintas etapas de elaboración o en servicio (principalmente el O).

La información relacionada directamente con el ternario en estudio es escasa. Se cuenta con revisiones del sistema binario Zr-Sn⁽¹⁾ y Zr-O⁽²⁾, modificaciones del sistema Zr-Sn basadas en resultados experimentales⁽³⁾, estudios de influencia del oxígeno en la estabilidad del compuesto Zr₄Sn⁽⁴⁾ y del Zr₅Sn₃⁽⁵⁾, y condiciones del equilibrio monovariante $\alpha\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3 / \alpha\text{ZrO}_2$ a 1010°C y 1300°C⁽⁶⁾.

Desarrollo experimental

Las muestras se fabricaron utilizando Zr con 99,8% de pureza (impurezas principales: 500 - 600 ppm de Fe, 1000 - 1100 ppm de O), Sn 99,999% y ZrO₂ 99% (provista en forma de polvo).

Las aleaciones se fabricaron por fundición en horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno en crisol de cobre refrigerado bajo atmósfera de gas inerte.

Se fabricaron aleaciones de base, con el objeto de reducir las diferencias entre las temperaturas de fusión de los compuestos iniciales y minimizar la evaporación de Sn. La composición nominal elegida fue: Zr - 25,0 % at. Sn. La preparación de los elementos usados como aleantes dependía del estado de agregación inicial en que fueron adquiridos. La circonia (ZrO₂) fue compactada en forma de pastillas y éstas fraccionadas convenientemente.

La composición de las ocho aleaciones elaboradas se presenta en la TABLA I.

Todas las aleaciones fueron tratadas isotérmicamente a dos temperaturas: a 1050°C durante

TABLA I: COMPOSICION DE LAS ALEACIONES

Aleación	Zr (% at.)	Sn (% at.)	O (% at.)
1	94,1 ± 0,1	4,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1
2	91,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1
3	81,8 ± 0,1	16,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1
4	72,7 ± 0,2	23,5 ± 0,2	3,8 ± 0,3
5	71,5 ± 0,3	22,8 ± 0,1	5,7 ± 0,3
6	69,1 ± 0,4	21,3 ± 0,2	9,6 ± 0,5
7	67,9 ± 0,5	20,6 ± 0,2	11,4 ± 0,6
8	75,4 ± 3,6	7,9 ± 0,9	16,7 ± 3,6

800hs. templando en agua y a 1300°C durante 122hs. templando en horno.

Para efectuar el tratamiento a 1050°C las muestras fueron encapsuladas en un tubo de sílice bajo atmósfera de argón. Para evitar posibles reacciones con la sílice, las probetas se recubrieron con láminas de tantalio previamente decapadas y desengrasadas.

Para el tratamiento a 1300°C las muestras fueron acondicionadas en un tubo de mulite bajo atmósfera de argón y recubiertas con láminas de tantalio como en el caso anterior.

Se efectuó la caracterización de las fases mediante tres técnicas: observación de la estructura por microscopía óptica y electrónica de barrido, análisis de difractogramas de difracción de rayos X y determinación de composición por microanálisis cuantitativo.

Para mejorar la observación al microscopio las muestras se atacaron con soluciones acuosas de HNO₃ y HF en dos proporciones: 50:45:5 para revelar las soluciones sólidas αZr y βZr , y 60:20:20 para poner de manifiesto los intermetálicos Zr₄Sn y Zr₅Sn₃.

Los difractogramas obtenidos corresponden a muestras provistas en forma de polvos.

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 ordenan teniendo en cuenta las cantidades relativas (de mayor a menor) en cada muestra.

TABLA II: FASES IDENTIFICADAS

Aleación	Tratamiento térmico	
	1050°C 800 hs.	1300°C 122 hs.
1	β' αZr	β'
2	αZr β'	β'
3	$\alpha Zr, Zr_5Sn_3$ Zr_4Sn	Zr_5Sn_3 β'
4	Zr_5Sn_3 αZr	Zr_5Sn_3 αZr
5	Zr_5Sn_3 αZr	Zr_5Sn_3 αZr
6	Zr_5Sn_3 αZr	Zr_5Sn_3 αZr
7	Zr_5Sn_3 αZr	Zr_5Sn_3 αZr
8	αZr Zr_5Sn_3	αZr Zr_5Sn_3

β' : se denomina β transformada a la fase αZr (hcp) que se forma debido al enfriamiento con morfología diferente a la fase αZr común y que indica que a la temperatura de equilibrio la fase correspondiente es la βZr (bcc).

En las tablas III, IV, V y VI se presentan los resultados obtenidos (utilizando la técnica de microanálisis con microsonda electrónica) que corresponden al equilibrio bifásico $\alpha Zr / Zr_5Sn_3$ a 1050°C y 1300°C.

TABLA III: COMPOSICIÓN DE LA FASE αZr EN EQUILIBRIO CON Zr_5Sn_3 A 1050°C

Aleación	% en átomos	
	Sn	O
4	5,2 ± 0,5	15,0 ± 2,0
5	3,8 ± 0,2	17,5 ± 1,0
6	4,0 ± 0,5	21,4 ± 1,0
7	4,0 ± 0,3	27,0 ± 0,5
8	2,0 ± 0,5	26,0 ± 1,0

TABLA IV: COMPOSICIÓN DE LA FASE Zr_5Sn_3 EN EQUILIBRIO CON αZr A 1050°C

Aleación	% en átomos	
	Sn	O
4	35,9 ± 0,4	5,0 ± 1,0
5	35,8 ± 0,4	5,5 ± 1,0
6	35,5 ± 0,5	6,1 ± 1,0
7	34,5 ± 0,5	8,0 ± 1,0
8	34,2 ± 1,0	8,0 ± 1,0

TABLA V: COMPOSICIÓN DE LA FASE αZr EN EQUILIBRIO CON Zr_5Sn_3 A 1300°C

Aleación	% en átomos	
	Sn	O
4	6,5 ± 0,2	15,5 ± 1,0
5	4,8 ± 0,4	18,0 ± 1,0
6	4,5 ± 0,4	26,0 ± 1,0
7	3,2 ± 0,4	28,0 ± 1,0
8	1,2 ± 0,3	29,0 ± 0,5

TABLA VI: COMPOSICIÓN DE LA FASE Zr_5Sn_3 EN EQUILIBRIO CON αZr A 1300°C

Aleación	% en átomos	
	Sn	O
4	35,9 ± 0,3	5,4 ± 0,5
5	35,5 ± 0,5	6,0 ± 1,0
6	34,6 ± 0,5	8,0 ± 1,0
7	34,5 ± 0,5	8,5 ± 1,0
8	34,0 ± 0,5	9,0 ± 0,5

La composición elemental del compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 en equilibrio con la solución sólida αZr se determinó en las muestras correspondientes a las aleaciones 4, 5, 6 y 7.

La dificultad para medir las composiciones debe ser tomada en cuenta cuando se evalúan los posibles errores de la medición sobre la fase αZr en las aleaciones 4 a 7. Si la superficie sobre la que incide el haz es de un micrón por un micrón, es casi inevitable la superposición con la fase Zr_5Sn_3 . Así, las mediciones arrojarían un exceso en la concentración de estaño y un defecto en la concentración de oxígeno.

Discusión

La muestra 1 tratada a 1300°C presenta el mismo aspecto que el que se observa en micrografías correspondientes a aleaciones de Zr-Sn con concentraciones de estaño similares⁽³⁾. En ellas, la fase en cuestión fue caracterizada como β' .

Las concentraciones medidas de oxígeno tienen un error importante que no se puede estimar en forma directa pues no se conoce el espesor de la capa superficial de óxido formado intrínsecamente sobre la fase αZr en cada caso.

Al analizar las mediciones realizadas con microsonda sobre las muestras tratadas a 1050°C y que presentan en equilibrio las fases αZr y Zr_5Sn_3 , se encuentra que la cantidad de oxígeno presente en la fase Zr_5Sn_3 no es la misma en todas las aleaciones. A mayor concentración global de oxígeno de la aleación, mayor es la concentración de oxígeno en el compuesto, sin que la relación entre la cantidad de estaño y de circonio varíe significativamente. Los parámetros de red calculados⁽⁶⁾ para la fase Zr_5Sn_3 en equilibrio con αZr y αZrO_2 están

en acuerdo con los presentados por Kwon y Corbett⁽⁵⁾ para muestras que fueron medidas minuciosamente y presentaban al intermetálico con oxígeno incorporado. Esto lleva a pensar que el Zr_5Sn_3 debería contener oxígeno. De esta manera se modifica la ubicación del vértice de composiciones del triángulo de equilibrio $\alpha Zr / Zr_5Sn_3 / \alpha ZrO_2$. El desplazamiento es hacia el interior del triángulo de Gibbs (anteriormente⁽⁶⁾ situado sobre el lado correspondiente al Zr-Sn). Teniendo en cuenta los resultados de Kwon y Corbett⁽⁵⁾ se asigna una concentración de 5,9 % at. O. para el Zr_5Sn_3 en este equilibrio trifásico.

En consecuencia, en el campo $\alpha Zr + Zr_5Sn_3$, el compuesto intermetálico permitiría incorporar hasta un 5,9 % at. de oxígeno en forma intersticial.

Este razonamiento se aplicaría además para 1300°C, es decir, dado que los parámetros de red calculados⁽⁶⁾ para la fase Zr_5Sn_3 a 1304°C son similares a los presentados por los autores mencionados⁽⁵⁾ para el compuesto $Zr_5Sn_3O_{0,5}$, se estima que el Zr_5Sn_3 en equilibrio con la fase αZr podría solubilizar hasta un 5,9 % at. O.

Conclusiones

A partir de los resultados es posible graficar tentativamente los cortes isotérmicos a 1050°C y 1300°C del diagrama de fases en equilibrio del sistema ternario Zr-Sn-O en la zona que comprende los distintos

equilibrios en los que está presente la fase αZr .

En la *figura 1* se presenta el diagrama que se propone para representar los equilibrios a 1050°C.

El compuesto denominado Zr_4Sn es estable a 1050°C y no aceptaría la incorporación de oxígeno.

En el dominio trifásico $\alpha Zr / \alpha ZrO_2 / Zr_5Sn_3$ se presentan modificaciones en las composiciones de las fases αZr y Zr_5Sn_3 comparando con resultados presentados anteriormente⁽⁶⁾. Este equilibrio monovariante quedaría definido por las siguientes concentraciones de las fases:

αZr : Zr - 2,0 % at. Sn - 28,0 % at. O

αZrO_2 : Zr - 0,1 % at. Sn - 66,7 % at. O

Zr_5Sn_3 : Zr - 35,3 % at. Sn - 5,9 % at. O

En la zona trifásica compuesta por las fases αZr , Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 , el equilibrio se establece incorporando prácticamente todo el oxígeno disponible a la fase αZr de modo intersticial.

En la *figura 2* se presenta el diagrama que se propone para representar los equilibrios a 1300°C.

Se observa un aumento importante del dominio de la fase βZr y una disminución marcada de la fase αZr comparando con el corte a 1050°C.

La inestabilidad de la fase Zr_4Sn con la incorporación de oxígeno a 1300°C produce la presencia

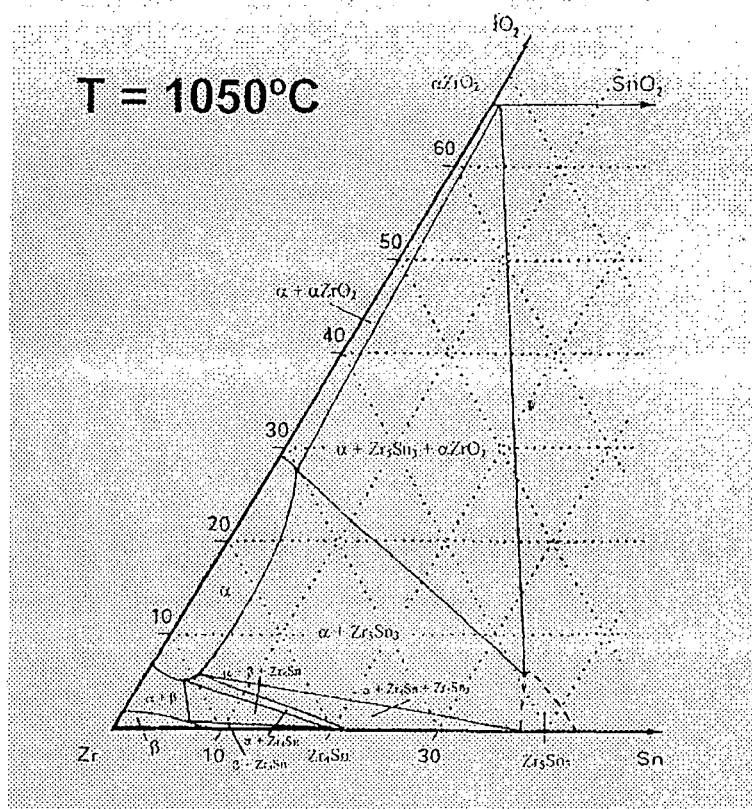


Figura 1: Corte isotérmico a 1050°C

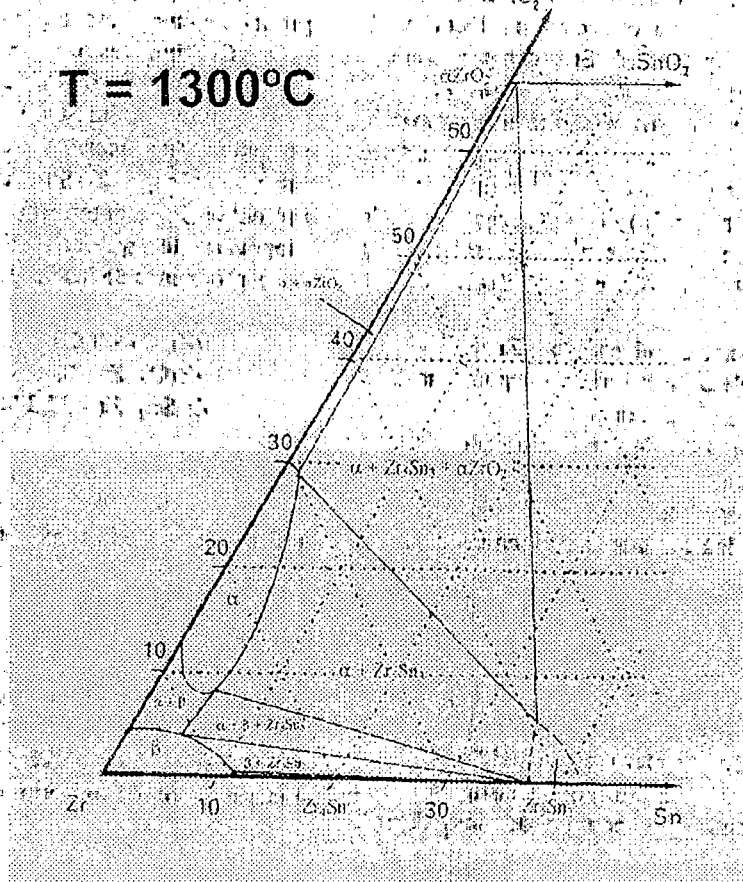


Figura 2. Corte isotérmico a 1300°C

de un dominio de estabilidad $\beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ impidiendo que se establezcan regiones de equilibrio en las que están presentes simultáneamente αZr y Zr_4Sn . Los dominios en que participa el compuesto Zr_4Sn quedarían minimizados en el campo ternario y superpuestos al lado del triángulo que representa los equilibrios binarios del Zr-Sn.

En el dominio trifásico $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ a 1300°C el equilibrio monovariante queda establecido en:

αZr : Zr - 1,3 % at. Sn - 29,5 % at. O
 αZrO_2 : Zr - 0,1 % at. Sn - 66,7 % at. O
 Zr_5Sn_3 : Zr - 35,3 % at. Sn - 5,9 % at. O

A 1050°C, la única región trifásica que presenta las fases αZr y βZr en equilibrio con una tercera fase, es la integrada por αZr , βZr y Zr_4Sn . A 1300°C en cambio, el único campo trifásico que contiene a las dos soluciones sólidas es el formado por las fases αZr , βZr y Zr_5Sn_3 .

REFERENCIAS

1- Abriata J., Bolcich J. y Arias D., "The Sn-Zr (Tin-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4, 2, 147-154 (1983).

- 2- Abriata J., Garcés y Versaci R., "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 2, 116-124 (1986).
- 3- Roberti L., "Sistema Circonio-Estaño. Diagrama de fases y transformaciones asociadas", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1992).
- 4- Kwon Y. U. y Corbett J. D., "Influence of Oxygen on the Stability of Zr_4Sn ", Chem. Mater., 4, 187-190 (1992).
- 5- Kwon Y. U. y Corbett J. D., "Chemistry in Polar Intermetallic Compounds. The Interstitial Chemistry of Zr_5Sn_3 ", Chem. Mater., 4, 1348-1355 (1992).
- 6- Arico S., "El diagrama de fases Circonio-Estaño-Oxígeno (Zr-Sn-O). Zona rica en circonio", Tesis para optar al título de Licenciado en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1994).