

Equilibrios a 900°C en el sistema Zr-Ti-Sn

Aricó S. F., Gribaudo L. M.

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

Se fabricaron aleaciones de Zr-Ti-Sn por fundición en horno de arco, con distintas concentraciones de los aleantes seleccionadas según el objetivo del estudio. Se realizaron tratamientos isotérmicos a 900°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.

Nine alloys corresponding to different compositions of the Zr-Ti-Sn system were elaborated in an arc-melting furnace. Isothermic heat treatments were performed at 900°C. Phase characterizations and composition measurements were determined by metallographic analysis, X-ray diffraction and electron microprobe techniques. Different equilibrium zones were recognized.

Introducción

El conocimiento del sistema Zr-Sn es de sumo interés en la tecnología de generación nucleoelectrónica. El estaño es un elemento clave en la formulación de la composición de importantes aleaciones de base circonio con la que se fabrican componentes críticos de los reactores de potencia.

Debido a la afinidad (forman soluciones sólidas en el rango completo de composiciones) y semejanza (salvo en las propiedades relacionadas con la captura neutrónica) entre el Zr y el Ti, se han realizado trabajos con el objetivo de considerar la posibilidad de sustituir parte del Zr por Ti. Es por esto que el sistema ternario Zr-Ti-Sn ha sido tratado en algunas publicaciones aparecidas en pasadas décadas.

Aún así la información relacionada directamente con este sistema ternario es escasa: Glazova y col⁽¹⁾ en 1961 presentaron cortes isotérmicos a 500, 800, 1000 y 1560°C donde dibujan los posibles límites de los dominios de fases que se encontrarían en el triángulo de composiciones definido por Zr puro, Ti puro y Ti₃Sn. Nowotny y col⁽²⁾ en 1959 observaron que en todo el rango de composiciones que va desde el Zr₃Sn₃ hasta el Ti₃Sn₃ (sustitución del elemento de transición) la fase intermetálica mantiene la misma estructura y la denominaron (Zr, Ti)₃Sn₃.

Por el contrario, se conocen mejor y existen revisiones recientes de los sistemas binarios. La del sistema Zr-Sn fue realizada por Abriata, Bolcich y Arias⁽³⁾ en 1983. Ambas revisiones, la de los sistemas Zr-Ti y Ti-Sn fueron publicadas por Murray^(4,5) en 1987. Estudiando experimentalmente el sistema Zr-Sn, Roberti⁽⁶⁾ en 1992 propuso modificaciones de la revisión mencionada de Abriata, Bolcich y Arias en cuanto a las condiciones de las transformaciones invariantes.

El objetivo del presente trabajo fue la determinación experimental de los dominios de las fases estables formables a 900°C en el sistema ternario Zr-Ti-Sn en la zona de composiciones determinada por Zr puro-Zr₃Sn₃-Ti₃Sn₃-Ti puro.

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), Ti 99,9% y Sn 99,999% (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 bajo atmósfera de gas inerte.

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

TABLA I: COMPOSICION DE LAS ALEACIONES

Aleación	Zr (% at.)	Ti (% at.)	Sn (% at.)
1	69,7	15,1	15,2
2	56,5	14,8	28,7
3	45,5	34,8	19,7
4	24,6	54,4	21,0
5	8,6	61,9	29,5
6	10,4	74,8	14,8
7	2,7	67,0	30,3
8	9,5	64,1	26,4
9	83,6	5,0	11,4

Error máximo en composiciones: ± 0,1% at.

Todas las aleaciones fueron tratadas isotérmicamente a 900°C durante 750hs. y 1500hs. templando en agua.

Para efectuar los tratamientos a 900°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.

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 en el microscopio las muestras se atacaron con soluciones acuosas de HNO₃ y HF en dos proporciones: 50:45:5 para revelar las soluciones sólidas, y 60:20:20 para poner de manifiesto los compuestos intermetálicos.

Los difractogramas obtenidos corresponden a muestras 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	
	De fundición	900°C 1500 hs.
1	β^1	β^1 , (Zr,Ti) ₅ Sn ₃
2	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃ , β^1	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃ , β^1
3	β^1 , (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	β^1 , (Zr,Ti) ₅ Sn ₃
4	β^1 , (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	β^1 , (Zr,Ti) ₅ Sn ₃
5	Ti ₃ Sn, (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	Ti ₃ Sn, (Zr,Ti) ₅ Sn ₃
6	β^1	β^1 , Ti ₃ Sn, (Zr,Ti) ₅ Sn ₃
7	Ti ₂ Sn, Ti ₃ Sn	Ti ₂ Sn, Ti ₃ Sn
8	Ti ₃ Sn, (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	Ti ₃ Sn, (Zr,Ti) ₅ Sn ₃
9	β^1	β^1 , Zr ₄ Sn

β^1 se denomina β transformada a la fase α Zr (hcp) que se forma debido al enfriamiento con morfología diferente a la fase α Zr común y que indica que a la temperatura de equilibrio la fase correspondiente es la β Zr (bcc)

En las tablas III y IV se presentan los resultados obtenidos (utilizando la técnica de microanálisis con microsonda electrónica) que corresponden a las concentraciones de las distintas fases presentes en las nueve aleaciones. La tabla III corresponde a las muestras sin tratamiento térmico mientras que la tabla IV a las tratadas isotérmicamente a 900°C.

Discusión

Las aleaciones 1, 6 y 9 son las únicas que presentan fases distintas entre las estructuras de fundición y las tratadas isotérmicamente a 900°C. En los tres casos, la fase que se observa en las muestras de fundición es una solución sólida (β^1) sobresaturada en Sn. Al ser tratadas isotérmicamente se puede observar la precipitación de distintos intermetálicos, como ser: (Zr,Ti)₅Sn₃ en la aleación 1; Ti₃Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃ en la aleación 6 y Zr₄Sn en la aleación 9.

Se observa además que la precipitación durante el tratamiento isotérmico ocurre de diferentes maneras.

En la aleación 1 el (Zr,Ti)₅Sn₃ precipita tanto en borde de grano como intergranularmente. Ocurre lo mismo en la aleación 9 con la precipitación del Zr₄Sn.

En la aleación 6 en cambio, se observa que el Ti₃Sn precipita tanto en los bordes de grano como intergranularmente, pero el compuesto (Zr,Ti)₅Sn₃ sólo precipita en los bordes de grano.

En las aleaciones 2, 3, 4, 5, 7 y 8 se puede observar que las fases presentes en la estructura de fundición y luego de los tratamientos isotérmicos a 900°C coinciden. La evolución hacia el equilibrio en estas aleaciones se manifiesta en los cambios de composición de las fases y en la variación de sus cantidades relativas.

En la solución sólida β^1 identificada en la estructura de fundición de las aleaciones 2, 3, 4 se midió

TABLA III: COMPOSICION DE LAS FASES EN LAS ALEACIONES FUNDIDAS

Aleación	Fase	% en átomos		
		Zr	Ti	Sn
1	β^1	69,7 ± 0,2	15,1 ± 0,4	15,2 ± 0,3
2	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	56,5 ± 0,4	6,2 ± 0,6	37,3 ± 0,6
	β^1	56,4 ± 0,4	32,4 ± 1,0	11,2 ± 1,0
3	β^1	42,3 ± 0,4	45,9 ± 0,9	11,8 ± 1,0
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	52,2 ± 0,3	11,3 ± 0,4	36,5 ± 0,4
4	β^1	15,8 ± 1,0	72,4 ± 1,5	11,8 ± 0,6
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	42,7 ± 1,8	22,8 ± 1,4	34,5 ± 1,2
5	Ti ₃ Sn	5,7 ± 0,9	69,3 ± 0,7	25,0 ± 0,3
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	20,2 ± 0,6	43,2 ± 1,0	36,6 ± 0,7
6	β^1	10,4 ± 0,3	74,8 ± 0,3	14,8 ± 0,4
7	Ti ₃ Sn	1,7 ± 0,2	72,8 ± 0,3	25,5 ± 0,4
	Ti ₂ Sn	2,9 ± 0,4	64,2 ± 0,6	32,9 ± 0,7
8	Ti ₃ Sn	6,0 ± 0,6	68,8 ± 0,8	25,2 ± 0,4
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	23,0 ± 0,8	40,0 ± 1,7	37,0 ± 0,7
9	β^1	83,6 ± 0,4	5,0 ± 0,3	11,4 ± 0,4

TABLA IV: COMPOSICION DE LAS FASES EN EQUILIBRIO A 900°C

Aleación	Fase	% en átomos		
		Zr	Ti	Sn
1	β'	$73,5 \pm 0,3$	$20,3 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,2$
	$(Zr,Ti)_3Sn_3$	$60,4 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	$37,1 \pm 0,3$
2	$(Zr,Ti)_3Sn_3$	$56,7 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,4$	$37,5 \pm 0,3$
	β'	$55,5 \pm 0,5$	$38,7 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,2$
3	β'	$38,4 \pm 0,3$	$55,4 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
	$(Zr,Ti)_3Sn_3$	$53,6 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,3$	$36,7 \pm 0,4$
4	β'	$8,9 \pm 0,3$	$81,8 \pm 0,4$	$9,3 \pm 0,2$
	$(Zr,Ti)_3Sn_3$	$46,8 \pm 0,4$	$16,1 \pm 0,4$	$37,1 \pm 0,3$
5	Ti_3Sn	$0,7 \pm 0,2$	$74,3 \pm 0,2$	$25,0 \pm 0,3$
	$(Zr,Ti)_3Sn_3$	$19,6 \pm 0,3$	$43,0 \pm 0,3$	$37,4 \pm 0,3$
6	β'	$6,4 \pm 0,5$	$84,4 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,2$
	Ti_3Sn	$9,4 \pm 0,4$	$71,3 \pm 0,4$	$19,3 \pm 0,3$
7	$(Zr,Ti)_3Sn_3$	$45,8 \pm 0,4$	$17,2 \pm 0,3$	$37,0 \pm 0,4$
	Ti_3Sn	$0,2 \pm 0,2$	$74,8 \pm 0,2$	$25,0 \pm 0,3$
8	Ti_2Sn	$2,9 \pm 0,3$	$64,1 \pm 0,3$	$33,0 \pm 0,3$
	Ti_3Sn	$4,9 \pm 0,4$	$70,6 \pm 0,4$	$24,5 \pm 0,3$
9	$(Zr,Ti)_3Sn_3$	$39,5 \pm 0,6$	$24,0 \pm 0,7$	$36,5 \pm 0,5$
	β'	$88,1 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,6$
	Zr_4Sn	$77,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,3$	$20,0 \pm 0,2$

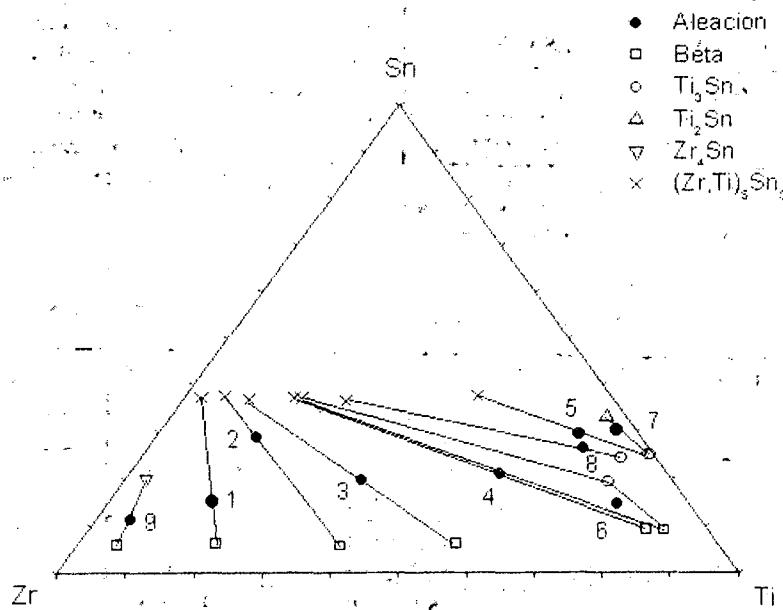


Figura 1: Equilibrios a 900°C

una concentración de Sn superior al 11 % at. En las muestras tratadas a 900°C de las mismas aleaciones, la concentración de Sn varía entre 5,8 y 9,3 % at., lo cual trae aparejado un aumento en la cantidad relativa de $(Zr,Ti)_5Sn_3$.

Los resultados presentados en la TABLA II permiten determinar un único equilibrio trifásico a 900°C entre las fases β -Ti₃Sn-(Zr,Ti)₅Sn₃.

En las aleaciones 5 y 7 tratadas a 900°C (TABLA IV) se determinó la presencia de dos fases: Ti₃Sn-(Zr,Ti)₅Sn₃ en la aleación 5 y Ti₂Sn-Ti₃Sn en la aleación 7. La composición del Ti₃Sn en ambas aleaciones prácticamente coincide. Este resultado permitiría inferir un equilibrio trifásico entre (Zr,Ti)₅Sn₃-Ti₂Sn-Ti₃Sn con composiciones de las fases cercanas a las medidas en las aleaciones 5 y 7.

Conclusiones

En la Figura 1 se presentan los distintos equilibrios bifásicos y trifásicos que se reconocen en las aleaciones tratadas isotérmicamente a 900°C. Los resultados se representan sobre un triángulo de Gibbs en donde se ubican las composiciones de las fases en equilibrio encontradas en las aleaciones antedichas.

De los resultados expuestos es posible concluir que, a 900°C, las fases estables son: α (Zr,Ti), β (Zr,Ti), Zr₄Sn, Ti₃Sn, Ti₂Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃.

Existen equilibrios bifásicos entre: α (Zr,Ti) y β (Zr,Ti); β (Zr,Ti) y (Zr,Ti)₅Sn₃; β (Zr,Ti) y Zr₄Sn; Zr₄Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃; β (Zr,Ti) y Ti₃Sn; Ti₃Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃; Ti₃Sn y Ti₂Sn; Ti₂Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃.

Existen equilibrios ternarios entre: β (Zr,Ti), Zr₄Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃; β (Zr,Ti), Ti₃Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃; y entre Ti₃Sn, Ti₂Sn y (Zr,Ti)₅Sn₃.

En acuerdo con Nowotny y col.⁽²⁾ los resultados del trabajo muestran que el titanio y el circonio son intercambiables en el compuesto intermetálico (Zr,Ti)₅Sn₃, es decir, hay sustitución continua y completa de los átomos del elemento de transición, desde Zr₅Sn₃ hasta Ti₅Sn₃.

Se reconoce además solubilidad importante del Zr en el compuesto Ti₃Sn mientras que en los compuestos Ti₂Sn y Zr₄Sn la solubilidad del Zr o del Ti respectivamente es mucho más reducida.

REFERENCIAS

1- Glazova V. V., Kurnakov N. N., Doklady Akademi Nauk SSSR, vol 138, 4, 835-838 (1961).

2- Nowotny H., Auer-Welsbach H., Buiss J. y Kohl A., Monatsh. Chem. 90, 15(1959).

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

4- Murray J., "The Ti-Zr (Titanium-Zirconium) System", Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, 340-345 (1987).

5- Murray J., "The Sn-Ti (Tin-Titanium) System", Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, 294-299 (1987).

6- 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).