BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR FACULTAD DE CIENCTAS EXACTAS Y NATURALES UBA

# Tesis de Posgrado

# Sistema circonio-titanio : Diagrama de fases y transformaciones asociadas

Ruch, Marta Clelia

1989

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

### Cita tipo APA:

Ruch, Marta Clelia. (1989). Sistema circonio-titanio : Diagrama de fases y transformaciones asociadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\_2273\_Ruch.pdf

#### Cita tipo Chicago:

Ruch, Marta Clelia. "Sistema circonio-titanio : Diagrama de fases y transformaciones asociadas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\_2273\_Ruch.pdf

# **EXACTAS** Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA** Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

# UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis: SISTEMA CIRCONIO-TITANIO DIAGRAMA DE FASES Y TRANSFORMACIONES ASOCIADAS

Autor

Marta Clelia Ruch

Director de Tesis

Dra. Delia Arias

Lugar de Trabajo Comisión Nacional de Energía Atómica Gerencia de Desarrollo

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

-2.273-8j:2

# SISTEMA CIRCONIO-TITANIO

# DIAGRAMA DE FASES Y TRANSFORMACIONES ASOCIADAS

### RESUMEN

En este trabajo se hace una revisión crítica del diagrama circonio-titanio. Fara ello, se estudian las transformaciones de fase que presentan el circonio, el titanio y el sistema circoniotitanio, con especial énfasis en la influencia de las distintas impurezas tanto sobre la temperatura de transición como sobre la morfología de las fases resultantes. Se utilizan las siguientes técnicas experimentales: resistividad eléctrica en función de la temperatura, tratamientos térmicos, metalografía óptica y electrónica, difracción de rayos X y microanálisis. Se hace una comparación entre la resistividad eléctrica, la calorimetría y la dilatometría como técnicas para el estudio cinético de las transformaciones de fase.

# INDICE

<b>FRODUCCION</b>
-------------------

CAPITULO 1 - INTRODUCCION TEORICA Y ANTECEDENTES DEL PROBLEMA10
1.1. Transformaciones de fase en estado sólido
1.1.1. Transformaciones heterogéneas en estado sólido11
1.1.1.1. Nucleación
1.1.1.2. Crecimiento12
1.1.2. Fases presentes en Ti, Zr y el sistema Ti-Zr13
1.1.3. Transformación β/α14
1.1.4. Transformación masiva15
1.1.5. Transformación martensítica
1.1.6. Estructura tipo Widmanstätten
1.1.7. Consideraciones generales
1.1.8. Fase omega
1.2. Circonio y titanio23
1.2.1. Diagrama Fe-Ti. Zona rica en Ti
1.2.2. Diagrama Fe-Zr. Zona rica en Zr
1.2.3. Influencia del contenido de O y N
1.3. El sistema Zr-Ti26
1.3.1. Diagrama de equilibrio Zr-Ti
1.3.2. Influencia del contenido de O y N
1.3.3. Cálculo del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Ti20
1.4. Plan de trabajo

C	APITULO 2 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
	2.1. Descripción de los equipos e instrumental utilizados31
	2.1.1. Equipo para la preparación de aleaciones
	2.1.2. Equipos de recocido de probetas
	2.1.3. Equipo de medición de resistividad eléctrica en
	función de la temperatura
	2.1.4. Dispositivos para la preparación y estudio de
	metalografías
	2.1.5. Servicios solicitados a otros laboratorios
	2.2. Técnicas de medición y estimación de errores
	2.2.1. Medición de la resistividad eléctrica y determinación
	de la temperatura de transformación
	2.2.2. Determinación de la estructura cristalográfica y
	cálculo del parámetro de red
	2.3. Dificultades particulares que presenta la determinación
	de la temperatura de transformación
	2.4. Calibración de equipos e instrumental
	2.5. Materiales estudiados y tratamiento de las probetas38
	2.5.1. Metales y aleaciones utilizados
	2.5.2. Cálculo y preparación de las aleaciones
	2.5.3. Tratamientos químicos, mecánicos y térmicos
	efectuados sobre las probetas
	2.5.3.1. Para dimensionar las muestras y conformar el
	material
	2.5.3.2. Para los tratamientos térmicos
	2.5.3.3. Para medición de la temperatura de transformación40
	2.5.3.3.1. Material dúctil40

2.5.3.3.2. Material frágil41
2.5.3.4. Para estudiar los mecanismos de las transforma-
ciones de fase41
2.6. Técnicas metalográficas utilizadas
2.6.1. Preparación metalográfica de Zr y aleaciones ricas
en Zr
2.6.2. Preparación metalográfica de Ti y aleaciones ricas
en Ti
2.7. Observación del material43

Cŕ	APITULD 3 - TRANSFORMACION a/B EN LOS MATERIALES PUROS44
	3.1. Transformaciones de fase en Ti
	3.1.1. Determinación de la temperatura de transformación $\alpha/\beta.44$
	3.1.2. Estudio de la transformación $\beta/\alpha$ en Ti
	3.1.2.1. Tratamientos a 1273 K45
	3.1.2.2. Tratamiento a 773 K47
	3.1.3. Análisis de estructura por difracción de rayos X48
	3.2. Transformaciones de fase en Zr
	3.2.1. Determinación de la temperatura de transformación α/β.49
	3.2.2. Estudio de la transformación β/α en Zr
	3.2.2.1. Tratamientos a 1273 K
	3.2.2.2. Tratamiento a 923 K52
	3.2.3. Análisis de estructura por difracción de rayos X53

CAPITULO 4 - TRANSFORMACIONES DE FASE EN EL SISTEMA Zr-Ti.....54
4.1. Determinación de la temperatura de transformación α/β...54
4.2. Estudio de las transformaciones de fase en Zr-Ti.....57

4.2.1. Aleación equiatómica
4.2.1.1. Tratamientos en β58
4.2.1.2. Tratamientos en α+β
4.2.1.3. Tratamientos en a61
4.2.2. Transformaciones de fase en Zr-30%Ti, Zr-40%Ti y
Zr-70%Ti61
4.2.2.1. Tratamientos en β
4.2.2.2. Tratamientos en α+β
4.2.2.3. Tratamientos en a
4.3. Influencia del contenido de O y N. Zr-50%Ti B67
4.4. Transformación $\beta/\alpha$ en Zr-50%Ti B
4.4.1. Tratamientos en β
4.4.2. Tratamientos en α+β71
4.4.3. Tratamientos en α
4.5. Diagrama de equilibrio Zr-Ti74

CA	APITULO 5 - DISCUSION	.76
	5.1. Titanio y circonio	.76
	5.2. Morfología de la transformación β/α en Ti y Zr	.77
	5.3. El sistema Zr-Ti	.79
	5.4. Influencia del contenido de intersticiales en Zr-50%Ti	.80
	5.5. Comparación con resultados anteriores	.84

С	APITULO 6 - CONCLUS	510NES	
	6.1. Circonio y ti	itanio	
	6.2. Influencia de	e oxígeno y nitrógeno er	n Zr-50%Ti87
	6.3. El sistema Zr	Ti	

REFERENCIAS	BILBLIOGRAFICAS.	 	>

# 

APENDICE	3	- (	CURVAS	EXPERIMEN	TALES	DE	RESISTIVIDAD	ELECTRICA	
		`	vs TEMP	ERATURA -	ALEA		NES		105

#### INTRODUCCION

El sistema Zr-Ti presenta solubilidad total en todo el rango de composiciones y un punto alotrópico de menor temperatura para la aleación equiatómica. Su diagrama de equilibrio fue revisado por Murray en 1981, quien acepta temperaturas de transición determinadas por técnicas metalográficas y no toma en cuenta aquéllas medidas por Etchessahar y Debuigne por dilatometría. Como la diferencia entre ambas temperaturas es de BOK, parecía interesante emplear una tercera técnica, la variación de la resistividad eléctrica, para investigar el problema.

Por otro lado, en las aleaciones de Ti y Zr con elementos de transición de los grupos V y VI, tales como V, Cr y Nb, todos estabilizadores  $\beta$ , diversos autores han encontrado la fase hexagonal w, que se forma a partir de la estructura cúbica centrada. Algunos autores reportaban haber detectado esta fase, otros por el contrario, reportaban su ausencia.

Se decidió estudiar el sistema Zr-Ti prestando especial atención a la temperatura de transición de la aleación equiatómica y a las condiciones de aparición de las distintas fases. Para caracterizar bien las aleaciones, se estudiaron los materiales de partida y al comprobar la influencia del contenido de impurezas sobre las temperaturas de transición y la morfología del producto, se agregaron más muestras de Ti y de Zr de distinta pureza.

Es sabido que en la determinación de los diagramas de equilibrio los factores que más influyen son el contenido de impurezas y las técnicas de medición. Para este trabajo experimental se eligieron las siguientes técnicas: para la determinación de las temperaturas de transformación,
 resistividad eléctrica, y más tarde calorimetría diferencial de
 barrido, medida en otro laboratorio;

- para la morfología de la transformación β/α en Ti, Zr y las aleaciones se hicieron tratamientos isotérmicos a distintas temperaturas y luego se analizó el material por microscopía óptica y electrónica, microanálisis, difracción de rayos X.

- para el efecto de la contaminación con aire durante los tratamientos térmicos se trabajó con una muestra de aleación equiatómica contaminada adrede durante la fusión.

Este trabajo consta de cínco capítulos. En el primero 50 discuten las distintas transformaciones heterogéneas sólidosólido que pueden presentarse en Zr, Ti y sus aleaciones. Se presentan también los diagramas de equilibrio de Zr y Ti con Fe, O y N, que son las principales impurezas de estos materiales, y plantean las discrepancias que hay respecto del diagrama Zrse Ti. En el segundo capítulo se describen los procedimientos experimentales que se siguieron. Para una presentación más clara, los resultados experimentales se dividieron en dos capítulos: en tercero se ofrece el estudio de los materiales puros y en Pl el cuarto el de las aleaciones. En éste se considera especialmente efecto del oxígeno y del nitrógeno sobre las temperaturas de el transformación y la aparición de la fase w. Se utilizan los resultados experimentales para ajustar un cálculo teórico del diagrama de equilibrio.

El capítulo quinto contiene la discusión de nuestros resultados experimentales y nuestro diagrama de equilibrio, frente a resultados publicados. Se comparan las técnicas de resistividad eléctrica, dilatometría y calorimetría, y se concluye que la primera es la más sensible para detectar el comienzo de la transformación.

Las conclusiones de este trabajo pueden resumirse así: - La temperatura de transición  $\alpha/\beta$  de Zr-50%Ti es (864±2)K, medida por la técnica de resistividad;

- La transformación  $\beta/\alpha$  en aleaciones del sistema Zr-Ti es acicular; forma y tamaño de las agujas dependen de la composición de la aleación y de la temperatura de recocido;

- La fase w ideal se determinó en aleaciones Zr-50%Ti que contienen 4%at N y 1,2% O, luego de tratamientos térmicos en ß, y la w de equilibrio en material que contenía la w ideal y fue luego envejecido a 773K;

- La transformación  $\beta/\alpha$  en Ti y en Zr es masiva en los materiales de alta pureza y Widmanstätten cuando la cantidad de impurezas es mayor.

# 1. INTRODUCCION TEORICA Y ANTECEDENTES DEL PROBLEMA

#### 1.1. TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SOLIDO

Un material sufre una transformación de fase en estado sólido cuando su estructura cristalina cambia, es decir, cuando se modifica el ordenamiento de los átomos de ese sólido. Esto ocurre a temperatura y presión tales que la energía libre de Gibbs de la nueva fase es menor que la de la fase matriz. La temperatura a la cual la energía libre de Gibbs de las dos fases es igual se denomina To. A To, dos fases de igual composición están en equilibrio inestable entre sí. Por supuesto, la temperatura de transición es característica de cada material.

Las transformaciones de fase pueden ser clasificadas si-guiendo distintos criterios. Por ejemplo, según la manera en que varían los parámetros termodinámicos durante el transcurso de la misma, se las clasifica en transformaciones de primera y de segunda especie. En las transformaciones de primera especie, las funciones termodinámicas tales como la entalpía y la energía libre sufren discontinuidades, mientras que en las de segunda especie estas funciones son continuas y sus derivadas, discontinuas. Según Landau [1], en el punto de transición de fase de primera especie, un cuerpo está en equilibrio en dos estados diferentes, mientras que en el de segunda especie los estados de las dos fases coinciden. Como los cambios de fase cristalográficos del tipo cc/hc o cc/ccc en metales normalmente son de primera especie, aquí nos referiremos solamente a este tipo de transiciones.

Según la manera en que aparece la nueva fase, se habla de

transformaciones homogéneas y heterogéneas. En las primeras todo el material transforma simultáneamente, mientras que en las segundas se pueden distinguir dos etapas: nucleación y crecimiento. Se seguirá aquí la clasificación de Adda [2] para las transformaciones de fase heterogéneas en estado sólido y se explicará brevemente las características de aquéllas que pueden presentarse en el titanio, el circonio y el sistema circonio-titanio, según distintos autores y los resultados del presente trabajo.

#### 1.1.1. TRANSFORMACIONES HETEROGENEAS EN ESTADO SOLIDO

Las transformaciones heterogéneas son aquéllas que se producen por procesos discontinuos y localizados, de manera que en cada instante de la misma sólo un número limitado de átomos pasa de una fase a la otra. Pueden dividirse en dos etapas, a.- nucleación, en la cual se forman pequeños dominios de la nueva fase, capaces de convertirse en embriones o núcleos b.- crecimiento, en la cual estos dominios crecen hasta agotar la fase matriz.

Estas transformaciones se pueden clasificar a su vez según la manera en que los átomos se mueven para ocupar los sitios en la nueva fase, es decir por los mecanismos puestos en juego durante el transcurso de las mismas.

# 1.1.1.1. NUCLEACION

Durante la nucleación, las fluctuaciones de heterofase en el seno del material dan origen localmente a pequeños embriones efímeros de nueva fase, fuera del equilibrio. Como en la frontera

de estos embriones el ordenamiento de los átomos no es ni el de la matriz ni el del núcleo, en una zona de transición bastante estrecha, que separa el embrión de la matriz hay un exceso de energía. La energía libre de Gibbs del embrión, G°(n), se puede representar por

$$G^{\circ}(n) = n \cdot (G(\beta) - G(\alpha)) + A(n) \cdot \tau$$
(1)

donde n es el número de átomos que lo forman, A(n) es el área del mismo y  $\tau$  su tensión superficial. En el límite del dominio de estabilidad de las dos fases,  $G(\alpha)=G(\beta)$  y la energía está gobernada por la tensión superficial, la geometría y el número de átomos que conforman el núcleo. Existe un tamaño crítico de los núcleos, a partir del cual la probabilidad de crecimiento es mayor que la de disolución.

La energía superficial está ligada a las características de la frontera. Por ejemplo, la energía de activación requerida para la nucleación en borde de grano o la formación de núcleos coherentes con la matiz es menor que la requerida para la nucleación sin relaciones de orientación, en el seno de un grano.

### 1.1.1.2. CRECIMIENTO

La nueva fase puede crecer por un mecanismo de difusión o por uno de tipo cooperativo. Si la composición de la fase que crece por difusión difiere de la de la matriz, se habla de transformaciones gobernadas por difusión a gran distancia, en el sentido de la ley de Fick [2].

Si las composiciones de matriz y producto coinciden, puede tratarse de una transformación con difusión a corta distan-

cia o de una de tipo cooperativo. En las primeras, el crecimiento está gobernado por una reacción de interfase; la estructura de la matriz se destruye y los átomos se incorporan individualmente a la nueva red mediante saltos de difusión. Se trata de un crecimiento activado térmicamente. Este tipo de transformación puede evitarse por templado. La recristalización y la transformación masiva entran en esta categoría.

El crecimiento de tipo cooperativo o displacivo se produce por el desplazamiento coordenado de los átomos. Hay un corte o distorsión en la red, acompañado por pequeños desplazamientos de algunos átomos. Siempre hay una relación de orientación entre la matriz y el producto. La interfase se mantiene coherente o por lo menos semicoherente; su desplazamiento puede ser muy rápido; el crecimiento es atérmico. El ejemplo típico es la transformación martensítica.

# 1.1.2. FASES PRESENTES EN Ti, Zr Y EL SISTEMA Ti-Zr

El Zr y el Ti puros presentan una transformación alotrópica entre la fase  $\beta$  cúbica centrada (cc) de alta temperatura y la fase  $\alpha$  hexagonal compacta (hc) de baja temperatura. El sistema Ti-Zr [3] presenta las mismas fases y solubilidad total en ambas, con un campo bifásico muy angosto.

Las transformaciones que se han encontrado en estos materiales son:

- β (cc) a α (hc) mediante distintos mecanismos de transformación:
   \* masiva
  - \* martensítica

#### \* Widmanstätten

- Modificación de la fase  $\alpha$  hc por recristalización;
- Aparición de la fase metaestable omega, hexagonal;
- Precipitación de compuestos debido a la presencia de impurezas.

#### 1.1.3. TRANSFORMACION $\beta/\alpha$

La fase  $\beta$  cc, figura 1, está formada por cubos de lado a, con un átomo en cada vértice y uno en el centro del cuerpo. Tiene dos átomos por celda, ubicados en los puntos genéricos (0,0,0) y (½,½,½). El apilamiento más compacto se da en la dirección {112} con una secuencia ABCDEFA... Cada átomo tiene 8 primeros vecinos en ½a/3 y 6 segundos vecinos en a.

La fase a hc está formada por prismas hexagonales de lado a y altura c, con un átomo en cada vértice y en el centro de la base y 3 átomos en el plano c/2, con coordenadas del tipo (2/3,1/3,1/2). Se forma por un apilamiento de planos basales (001) con secuencia ABABA... La celda primitiva, que contiene 2 átomos, en (0,0,0) y (2/3,1/3,1/2), es el paralelepípedo representado en la figura 2. Para que esta estructura sea geométricamente compacta, debe ser c/a=f(8/3)=1,633. Esta relación normalmente no se cumple, aunque c/a toma valores cercanos a éste. For ejemplo, para Ti vale 1,588 y para Zr 1,594.

Las estructuras co y ho pueden formarse, una a partir de la otra, cumpliendo unas relaciones de orientación, las relaciones de Burgers:

> (001)α // (110)β [110]α // [111]β



Figura 1. Estructura cúbica centrada (cc), A2.



Figura 2. Estructura hexagonal compacta (hc), A3.

Si se cumple esto, un cristal  $\beta$  puede dar origen a 12 orientaciones a diferentes, y un cristal a a 6 orientaciones de  $\beta$  [2].

Normalmente, las transformaciones alotrópicas en metales puros son masivas o martensíticas, mientras que en las aleaciones también puede haber transformaciones con difusión química como la Widmanstätten.

#### 1.1.4. TRANSFORMACION MASIVA

Plichta [4] define la transformación masiva como una transformación sólido-sólido, térmicamente activada, en la cual el producto tiene igual composición que la matriz y el crecimiento es de corto alcance, por saltos difusionales a través de una interfase desordenada. Un único grano masivo puede absorber varios granos matriz durante el crecimiento; la interfase se movería presumiblemente por saltos de átomos individuales [5,6], a velocidades muy altas, mayores que 1 cm/seg [6], sin impedimentos de tipo cristalográfico [7].

Las características del crecimiento masivo indujeron a Massalski [7] en sus primeros trabajos a considerar que los embriones deberían ser totalmente incohêrentes con la matriz. Sin embargo, la energía de superficie de estos núcleos debería ser demasiado grande como para permitir la alta tasa de nucleación observada, señala el mismo autor [7], concluyendo que probablemente los núcleos sean tan coherentes con la matriz como la cristalografía lo permita [7,8]. Por otro lado, algunas propiedades de las interfases, como su alta velocidad de crecimiento y su habilidad de atravesar bordes de grano de la matriz, no serían compatibles con esta condición de coherencia de la interfase. Se puede entonces suponer que si bien los núcleos probablemente sean coherentes con el grano en el cual se forman, esta propiedad se iría degradando durante el crecimiento.

En cuanto a los mecanismos de crecimiento, Menon y coautores [8] proponen que por consideraciones energéticas, la migración de la interfase perpendicular a sí misma debería estar prohibida, y el crecimiento ocurriría por un mecanismo de cuña. Sin embargo, señalan que no habría suficiente evidencia experimental para esta predicción teórica. El otro modelo de crecimiento [4] describe una interfase desordenada, amorfa, en la cual los átomos efectúan saltos difusionales. La evidencia experimental muestra tanto bordes rectos, en forma de cuña, como redondeados, indicando que ambos mecanismos serían posibles.

Para resumir, Massalski propone que la masiva presenta una microestructura ligada al subenfriamiento y a las altas velocidades de interfase y que adopta el crecimiento menos coherente compatible con las relaciones de orientación impuestas durante la nucleación [8].

Desde el punto de vista de la termodinámica y de los diagramas de equilibrio, Plichta y coautores [4] indican tres requerimientos básicos para la existencia de una reacción masiva en sistemas binarios:

1. La To debe ser suficientemente alta para que los saltos atómicos en la interfase ocurran a una frecuencia razonable.

2. La cinética de las reacciones competitivas debe ser suficientemente lenta. La reacción masiva se ve favorecida por un angosto

campo de dos fases (To casi paralelo al eje de composición); un ancho campo de dos fases (To casi paralelo al eje de temperatura) inhibiría la reacción.

3. La fase producto αm debe tener un rango de existencia tal que To sea aproximadamente bisectriz del campo de dos fases y que no esté cerca del solvus.

Sin embargo, para Mats Hillert [5], la temperatura importante para la transformación sería el solvus a y no la To, como para los otros autores. A este resultado llega aplicando el concepto de equilibrio local en la interfase, situación válida si la transformación avanza por saltos de átomos a través de una interfase incoherente (todas las masivas, según este autor).

# 1.1.5. TRANSFORMACION MARTENSITICA

La transformación martensítica es displaciva o de corte; los átomos pasan de la posición inicial en la fase matriz a la final en la fase producto mediante un mecanismo de desplazamiento cooperativo. Como éstos son menores que una distancia interatómica, se habla de transformación sin difusión. Resulta en un cambio de forma y en la inclinación de la superficie. Crece preferencialmente en alguna dirección cristalina y no puede atravesar bordes de grano de la matriz. La interfase probablemente tiene una alta coherencia con la matriz y se mueve rápidamente por deslizamiento de dislocaciones glisiles. La interfase plana entre matriz y las placas recibe el nombre de plano de hábito de la la transformación. Para el Ti es el  $(334)\beta$  [2]. Al microscopio se observan agujas o bloques.

Debido a que el mecanismo de migración y cambio de forma requiere una gran fuerza impulsora, las transformaciones martensíticas comienzan a una temperatura característica, Ms, inferior a To. Ms es la temperatura a la cual aparece la primera placa y es independiente de la velocidad de enfriamiento. Para Massalski Ms es una To desplazada. Otra temperatura característica de [7], estas reacciones es Mf, a la cual la matriz terminó de transformar en el producto. Si el material se mantiene a una temperatura entre Ms y Mf. la transformación se interrumpe (martensita atérmica). La fracción transformada es propia de cada temperatura. Esta transformación no se puede suprimir por templado, pero sí por enfriamiento lento, de manera que al llegar a Ms todo el material haya tranformado ya a la fase de equilibrio. Al calentar un material martensítico, la transformación inversa comienza a la temperatura  $\beta$ s y termina a  $\beta$ f.

Existe una relación de orientación entre las fases matriz y producto. Por ejemplo, para la transformación  $\beta(cc)/\alpha(hc)$  se cumplen las relaciones de Burgers [2]. Diversos autores han planteado modelos donde se calcula la matriz de transformación y otras características.

# 1.1.6. ESTRUCTURA TIPO WIDMANSTÄTTEN

Esta estructura se produce por un mecanismo intermedio entre el de nucleación y crecimiento y la martensita [2]. El producto guarda relación de orientación con la matriz y existe relieve en la superficie, es decir, ha operado un mecanismo de corte [9] y hay una dirección preferencial para el crecimiento,

que da origen a una morfología acicular o en placas, pero el crecimiento está gobernado por la difusión de soluto desde o hacia la matriz. Distintos autores han estudiado la precipitación y el crecimiento de la fase hc tipo Widmanstätten a partir de la cc [10-13]. Aaronson, Triplett y Andes, en su estudio sobre las transformaciones de fase en aleaciones hipoeutectoides del sistema Ti-Cr [13], distinguen una variedad de morfologías, dependiendo del subenfriamiento. Así, a temperaturas apenas por debajo de la  $\beta/\alpha+\beta$ , aparecen en borde de grano  $\beta$  unos precipitados alargados que forman cadenas, "alotriomorfos de  $\alpha$ ". Al subenfriar más, comienzan a crecer "placas laterales" desde los alotriomorfos y hacia el seno de los granos. Estas placas tienen aspecto acicular y una relación de orientación con la matriz y con el alotriomorfo a partir del cual crecen, y no son capaces de atravesar bordes de Si el subenfriamiento es aún mayor, hay "nucleación grano. simpática": otras placas nuclean en los bordes de los cristales de la nueva fase, dando origen a "manojos", que a su vez pueden combinarse para formar "estrellas". A temperaturas menores, la nucleación de α Widmanstätten en el seno de los granos es más importante que la que ocurre en los bordes. Todas estas morfologías se identifican como "a-normal".

También existe otra forma de precipitación de  $\alpha$  Widmanstätten. En particular, en los sistemas Ti-Cr y Ti-Mo, Aaronson, Menon, Unnikrishnan y otros autores [10-13] han observado una transición en la manera en que precipita y crece esta estructura. En muestras homogeneizadas en  $\beta$  y recocidas luego a distintas temperaturas en el campo  $\alpha+\beta$  o por debajo de la temperatura

eutectoide, la morfología de los precipitados  $\alpha$  sufre una transición desde lo que ellos identifican como "a-normal" hasta las llamadas "placas negras de  $\alpha$ " [10,11,13]. Menon y Aaronson [10] asocian este fenómeno a una doble inflexión en la curva de energía libre de  $\beta$  y a la separación de esta fase en dos, una rica en Ti y la otra rica en Cr. "α-normal" estaría en equilibrio con la primera, las "placas negras" con la segunda. Por otro lado, Unnikrishnan, Menon y Banerjee [12] observan el mismo tipo de transición al variar el tratamiento inicial de las probetas: "anormal" en muestras homogeneizadas en  $\beta$  y recocidas en  $\alpha+\beta$ , "placas negras de  $\alpha$ " en muestras templadas desde  $\beta$  y luego recocidas en  $\alpha+\beta$ . Como encuentran las dos morfologías a la misma temperatura de recocido, proponen que la formación de las placas negras se ve favorecida por discontinuidades producidas en la matriz durante el templado, en particular la precipitación de partículas de la fase w.

En el Capítulo 4 haremos referencia a estas descripciones e interpretaciones.

#### 1.1.7. CONSIDERACIONES GENERALES

En función de la velocidad de enfriamiento, el tipo de transformación puede variar. Por ejemplo, según Massalski [7] las estructuras tipo Widmanstätten y masiva serían competitivas en este sentido. La primera, restringida por relaciones cristalográficas con la matriz y controlada por difusión, está asociada a geometrías típicas: placas, agujas, cuboides, dientes de sierra. La masiva presenta una subestructura ligada al subenfriamiento y

a las altas velocidades de interfase. La masiva adopta el modo de crecimiento menos coherente compatible con las relaciones de orientación impuestas durante la nucleación. La información sobre los tipos de transformación que puede sufrir un material en función de la velocidad de enfriamiento se vuelca en los diagramas TTT (Transformación, Temperatura, Tiempo).

## 1.1.8. FASE OMEGA

La fase w se forma a partir de la estructura cc. Según la revisión de Sikka, Vohra y Chidambaram [14], fue reportada inicialmente en aleaciones cc de base Ti por Frost en 1954. En 1955 Bagaryatskii y col [15] y un poco más tarde Silcock [16] en forma independiente demostraron que w tiene estructura hexagonal con c/a=0,612.

Esta fase aparece bajo presión en los metales de transición del grupo IV, Ti, Zr y Hf [14] y por tratamientos térmicos aleaciones de estos elementos con estabilizadores ß. En en general, aparece en sistemas en los que la fase  $\beta$  puede ser retenida por templado, y está asociada a una variación en 1a ocupación de la banda de electrones d. En particular, en e1 sistema Ti-Zr fue reportada por Sass [17] en una aleación Zr-25%Ti que probablemente se había contaminado con oxígeno y nitrógeno y por Dubertret y Fayard [18] en ZrTi20.

La fase w se forma a partir de la cc mediante un mecanismo de tipo displacivo [19]. Los planos (111) $\beta$  tienen una secuencia de apilamiento ABCA... (Fig.3a). Si los planos B y C colapsan mientras los A permanecen en su lugar, se forma la estructura w



Figura 3. Representación esquemática de omega ideal y trigonal



Figura 4. Colapso de planos (111) cc para formar w

ideal o atérmica, tipo AlB2, descripta por Silcock [16]. Si el colapso no es total, se obtiene una simetría trigonal (Fig.3b y c). La w ideal o atérmica tiene una estructura tipo grafito, con secuencia de apilamiento ABAB...Sus parámetros de red están ligados a los de la fase matriz  $\beta$  por las relaciones  $a(w)=\sqrt{2}\cdot a(\beta)$ ,  $c(w) = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot a(\beta)$  y  $c/a = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{(3/2)} = 0.612$  [19.20]. La celda unitaria tiene 3 átomos, uno en el plano A y dos en el B; los átomos en los planos A y B no son equivalentes (Fig.4). La w atérmica no produce efectos de superficie, es reversible e invariante en composición [14]. La relación de orientación entre  $\beta$  y w es  $\langle 111 \rangle \beta / \langle 001 \rangle w$  y  $\{ 110 \} \beta / \langle 110 \} w$ . Las cuatro direcciones [111] de la cc pueden dar lugar a otras tantas orientaciones posibles para la w; a su vez, tres pares de planos pueden colapsar, generando un total de doce posibles variantes de w dentro de un único grano β. Aparecen pequeñas regiones de w dentro de la matriz β, coherentes con ella debido al mecanismo de formación.

Si un material que contiene partículas de w es sometido a tratamientos térmicos cercanos a Tw se produce la w isotérmica. Esta no es una transformación de nucleación y crecimiento, ya que por colapso de planos se produce primero la cantidad de w necesaria para llegar al equilibrio metaestable y luego por difusión se alcanza la composición de equilibrio [19]. Sus parámetros de red no son iguales a los de la w atérmica, y la relación c/a reportada, 0,622, es un poco mayor. Hatt y Roberts [20] encontraron esta fase en una aleación Zr-7%atV envejecida a 473K.

La transformación α/w ocurre bajo presión en Ti, Zr y Hf a temperatura ambiente. Luego de algunas discusiones acerca del mecanismo de transformación [21,22], hay acuerdo en que procede a través de la fase  $\beta$ :  $\alpha/\beta/w$ . Las relaciones de orientación son las de Burgers para  $\alpha/\beta$  y las ya descriptas para  $\beta/w$  [14].

La estructura ( $\beta$ +w) resulta metaestable respecto de la  $(\alpha+\beta)$ , ya que durante el envejecimiento y la deformación plástica de metales de transición del grupo IV puede revertir a fases de equilibrio. Hickman presenta en [23] un diagrama TTT para una aleación Ti-20%wtV, mostrando que un tratamiento prolongado en el campo  $\alpha+\beta$  puede suprimir la racción  $\beta/w$ .

La aparición de la fase w durante los tratamientos térmicos produce fragilización del material, con el consiguiente riesgo de fractura frágil. Sin embargo, la alta tenacidad de w-Ti puede volverlo un material estructural útil en medios cuasihidrostáticos. Desde el punto de vista académico, en los últimos veinte años mucho esfuerzo se volcó en la explicación de los mecanismos de formación de esta fase y se han hecho desarrollos que también son aplicables a otras estructuras [24-27].

## 1.2. CIRCONIO Y TITANIO

El circonio y el titanio son dos metales de transición con características físicas, cristalográaficas y metalúrgicas muy similares. Ambos son metales de transición del grupo IV de la tabla periódica, ambos tienen estructura electrónica s<sup>2</sup>d<sup>2</sup>, ambos presentan una fase cc de alta temperatura  $\beta$  y una fase hc de baja temperatura  $\alpha$ , a presión normal, y la fase w estable a altas presiones. En la tabla 1 se muestran algunos datos físicos y en la figura 5 el diagrama temperatura-presión para el Zr puro,

	Temperatura de fusión	Temperatura α/β	Parámetro hc [n	ns de red (n) cc	Peso atómico	Entalpia de α/β
Ti	1943 K [3]	1155 K [3]	a=0,295 c=0,468 c/a=1,588	a=0,332 [3]	47.88 [31]	4170 J/mol
lr	2149 K[34]	1136 K[34]	a=0,323 c=0,515 c/a=1,594	a=0,3609 [28]	<b>91.224</b> [31]	4015 J/mol

TABLA 1 PROPIEDADES FISICAS DE TI Y Zr



Figura 5. Diagrama presión «s temperatura de Zr, según Abriata y Eolcich [28]

tomado de la revisión de Abriata y Bolcich [28].

Hay acuerdo respecto de la temperatura de transformación de los elementos puros [3]. Como en todos los materiales puros la transformación ocurre a temperatura constante. Sin embargo, aparece un pequeño campo de dos fases cuya extensión en temperatura da una medida de la concentración de impurezas en el material.

En cuanto a la morfología de la transformación  $\beta/\alpha$ , distintos resultados han sido reportados. Akhtar [29,30], en รน Zr>99.9%, encuentra que la transformación  $\beta/\alpha$ estudio de 85 masiva si enfría directamente desde el liquidus y de corte si siguiendo el ciclo  $\alpha/\beta/\alpha$ . Propone además que  $\alpha/\beta$ transforma 85 masiva. En [30] utiliza sus resultados para crecer monocristales de  $\alpha$ -Zr de hasta 20 cm de largo. La transformación  $\beta/\alpha$  del Τi puede ser tanto martensítica como masiva [32].

# 1.2.1. DIAGRAMA Fe-Ti. ZONA RICA EN Ti

La presencia de Fe como impureza en  $\alpha$ -Ti produce un descenso de la temperatura de transformación  $\alpha/\beta$  y un aumento en la extensión del campo de dos fases, como se puede observar en el diagrama de la figura 6a, tomado de la revisión de Murray [33]. La solubilidad de Fe en  $\alpha$ -Ti es sumamente baja, del orden de 50 ppm at a temperatura ambiente. El detalle de la zona rica en Ti (Fig.6b), también según Murray, muestra que la solubilidad de Fe  $\alpha$ -Ti es máxima a 973 K<sub>1</sub> alcanzando 500 ppm at Fe, como en fue demostrado por Raub y col [34]. Este comportamiento recibe el nombre de solubilidad retrógrada. En aleaciones con más de 500 ppm at y hasta 2,5% at de Fe, la transformación  $\beta/\alpha$  da origen a



Figura 6a. Diagrama de equilibrio del sistema Fe-Ti, según Murray [33].



Figura 6b. Detalle de la cona rica en Ti [33].

una martensita acicular con una estructura he levemente distorsionada por la sobresaturación en Fe [33,35].

En la zona de solubilidad retrógrada el campo  $\alpha+\beta$  es muy angosto, con To prácticamente paralelo al eje de la composición. Se cumplirían las condiciones de Plichta [4] para que la transformación  $\beta/\alpha$  sea masiva.

# 1.2.2. DIAGRAMA Fe-Zr. ZONA RICA EN Zr

El diagrama Fe-Zr (Fig.7) ha sido revisado recientemente por Arias y Abriata [36]. La solubilidad de Fe en  $\alpha$ -Zr es menor aún que en  $\alpha$ -Ti, con un máximo de 300 ppm at de Fe a 1003 K. Los cálculos de Weiss y coautores [37], basados en resultados experimentales, dan 400 ppm at a 943K y 110 ppm at a 713K. En aleaciones diluidas hasta 400 ppm at la transformación  $\beta/\alpha$  da origen a una estructura ho martensítica [37]. A mayores concentraciones de Fe, precipitan compuestos intermetálicos y pueden aparecer fases metaestables como la w y la  $\Theta$ .

# 1.2.3. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE O Y N

Los diagramas de equilibrio de los sistemas Zr-O, Ti-O y Ti-N, revisados por Abriata, Garcés y Versaci [38] y Murray y Wriedt [39,40] respectivamente, presentan un comportamiento muy similar en la zona rica en Zr o Ti: la presencia de O o N como intersticial produce un aumento en la temperatura del solvus  $\alpha/\alpha+\beta$  y la aparición de un extenso campo de dos fases (Fig.8). Para concentraciones de O mayores que 19,5% at en Zr y 13% at en Ti, o 12,5% at N en Ti, la fase  $\alpha$  es estable hasta el liquidus. El



Figura 7a. Diagrama de equilibrio del sistema Fe-Zr, según Arias y Abriata [36]



Figura 7b. Detalle de la coma rica en Zr [36].

diagrama Zr-N aún no ha sido revisado. Los datos publicados y los diagramas existentes [41] indican que el comportamiento es similar al de los otros tres.

La transformación  $\beta/\alpha$  en aleaciones Ti-O diluidas es de tipo martensítico [32]. También han sido reportadas algunas reacciones de ordenamiento en Zr-O, Ti-O y Ti-N [38-40]. Desde el punto de vista metalúrgico, la presencia de estos intersticiales en Ti o en Zr produce una fragilización del material.

#### 1.3. EL SISTEMA Zr-Ti

#### 1.3.1. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Zr-Ti

El sistema Zr-Ti fue revisado por Murray en 1981 [3]. Presenta una fase a hexagonal compacta a bajas temperaturas y una  $\beta$  cúbica centrada estable hasta el liquidus (Fig.9). La solubilidad es total en todo el rango de composiciones, con un campo de dos fases muy angosto. Los parámetros de red de la fase hc cumplen aproximadamente con la ley de Végard respecto de los parámetros de a-Ti y a-Zr

donde a(aleación) representa un parámetro de red de la aleación considerada, a(Zr) y a(Ti) a los parámetros de red correspondientes de los materiales puros y x es la fracción atómica de Zr en la aleación.

La aleación equiatómica presenta un punto congruente acerca de cuya temperatura hay resultados discrepantes. Farrar y Adler determinan 808K por técnicas metalográficas [42]; Etchessahar y Debuigne (894±2)K para α/α+β y (859±2)K para β/α+β [43]. La



Figura 8. Diagrama de equilibrio del sistem Zr-O, según Abriata, Garcés y Versaci [38].



Figura 9. Diagrama de equilibrio del sistema Ti-Zr, según Murray [3].

revisión de Murray acepta los resultados de [42] y desecha los de [43] por considerarlos demasiado altos. Posteriormente, Blacktop y col midieron propiedades termodinámicas del sistema Ti-Zr [44]. Si bien no estudiaron la aleación equiatómica, sus mediciones para 40Ti60Zr (901K) y 60Ti40Zr (889K) concuerdan mejor con las que con las de [42]. Asocian la discrepancia con de [43] la posible contaminación de las aleaciones de [42] durante las experiencias. Saunders y Argent calcularon el diagrama Ti-Zr [45] partir de la energía libre de ambas fases. Aseveran que una a temperatura de transformación de 883K para el 50% atómico resulta consistente con los valores termodinámicos medidos. Las temperaturas de la transformación martensítica Ms y βs que se han determinado son 748K y 918K respectivamente [3].

En cuanto a la morfología de  $\beta/\alpha$ , el estudio del sistema Zr-Ti efectuado por Dobromyslov y Taluts [46] en muestras templadas desde 1073 K y recocidas a 673 K, reporta sólo martensitas ho de distinto tipo, dependiendo de la concentración relativa de los componentes. Etchessahar y Debuigne [43] también encuentran una estructura de agujas tipo martensita ho en la aleación equiatómica pero no hacen difracción de rayos X. En un trabajo anterior sobre la aleación Zr-25% atTi [17], Sass reporta haber retenido la fase  $\beta$  y haber detectado la fase metaestable w en mues-50 µm de espesor, templadas desde 1273 K. Aclara tras de que durante el templado el material podría haberse contaminado con nitrógeno u oxígeno. Dechamps y col [47] reportan que en TiZr que no contiene oxígeno sólo encontraron la fase a hc.

# 1.3.2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE OXIGENO Y NITROGENO

influencia del nitrógeno sobre la transformación α/β La fue discutida por Etchessahar y Debuigne para el 50% atómico en Allí determinan que la temperatura  $\alpha/\alpha+\beta$  aumenta con el [43]. contenido de nitrógeno y aparece un campo de dos fases. Por otro lado, Dubertret y Fayard encuentran que la presencia de oxígeno en aleaciones Ti-Zr induce la transformación  $\beta/w$  [18], corroborando lo aseverado por Gridnev, Trefilov y Minakov [48]. Según [18], en aleaciones de los sistemas Ti-Zr-O y Ti-Hf-O se produce en β un ordenamiento de los átomos metálicos, previo a la transformación  $\beta/w$ . La presencia de estos intersticiales hace disminuir la Ms  $\beta/\alpha'$  por debajo de la temperatura de  $\beta/w$ .

# 1.3.3. CALCULO DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA Zr-Ti

El diagrama del sistema Zr-Ti publicado por Murray en [3], figura 9, fue calculado a partir de la expresión de la energía libre de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio, en la aproximación de solución regular, siguiendo el esquema de Kaufman [49]:

 $G(i) = F(i,Ti) \cdot (1-x) + F(i,Zr) \cdot x +$ 

 $+R \cdot T \cdot \{x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)\} + B(i) \cdot x \cdot (1-x)$ (3)

donde G(i) es la energía libre de Gibbs de la fase i,

F(i,Ti), F(i,Zr) son los parámetros de estabilidad de las redes de la fase i de Ti y Zr, respectivamente,

B(i) es el parámetro de interacción de Zr y Ti en la fase i, en la aproximación de solución regular,

es la fracción atómica de Zr.

La energía libre molar parcial de cada elemento en la fase i es
$$G(i,Ti) = G(i) - x \cdot (\delta G(i) / \delta x)$$
(4)

$$\underline{G}(i, Zr) = G(i) + (1-x) \cdot (\delta G(i) / \delta x)$$
(5)

que en este caso resulta

Y

$$\underline{G}(i,Ti,x) = F(i,Ti) + R \cdot T \cdot \ln(1-x) + B(i) \cdot x^2$$
(6)

y 
$$G(i, Zr, x) = F(i, Zr) + R \cdot T \cdot \ln(x) + B(i) \cdot (1-x)^2$$
 (7).

El equilibrio bifásico entre  $\alpha$  y  $\beta$  exige que

$$\underline{G}(\beta, \mathsf{Ti}, \mathsf{x}(\beta)) = \underline{G}(\alpha, \mathsf{Ti}, \mathsf{x}(\alpha))$$
(8)

$$\underline{G}(\beta, Zr, \times(\beta)) = \underline{G}(\alpha, Zr, \times(\alpha))$$
(9).

Resolviendo estas ecuaciones para  $x(\beta)$  y T se determinan las fronteras del campo bifásico. La curva To(x), el lugar geométrico de los puntos para los cuales G( $\alpha$ )=G( $\beta$ ), debe estar siempre dentro del campo  $\alpha+\beta$ .

Para su cálculo, Murray usó los parámetros determinados por Kaufman [49] (sólo nos referiremos a las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ). que son:

 $F(\beta,Ti) = 0 J/g \cdot at$   $F(\alpha,Ti) = (-4351 + 3,77 \cdot T) J/g \cdot at$   $F(\beta,Zr) = 0 J/g \cdot at$   $F(\alpha,Zr) = (-4310 + 3,77 \cdot T) J/g \cdot at$   $B(\beta) = 3740 J/g \cdot at$   $B(\alpha) = 8749 J/g \cdot at$ 

Sin embargo, utiliza B( $\alpha$ ) = (14950 - 7,5•T) J/g.at, porque ajusta sus parámetros para que G( $\alpha$ )=G( $\beta$ ) para la aleación equiatómica, a la temperatura determinada por Farrar y Adler, 808K [42].

#### 1.4. PLAN DE TRABAJO

Este trabajo se divide en dos partes. En la primera, que se describe en el capítulo 3, se encara el estudio de la trans-

formación  $\alpha/\beta/\alpha$  en Ti y en Zr en función de los contenidos de impurezas. Se determinaron las temperaturas de transformación  $\alpha/\beta$ durante calentamiento y enfriamiento por técnicas de resistividad eléctrica y las estructuras metalográficas y cristalográficas de las fases luego de los tratamientos térmicos. El sistema Zr-Ti se estudia por las mismas técnicas en la segunda parte, que conforma el capítulo 4. Se eligieron aleaciones Zr-Ti de distintas composiciones y grados de pureza, prestando especial atención a la aleación equiatómica y a la influencia de los contenidos de O y Algunas mediciones fueron repetidas en el Instituto de Meta-Ν. lurgia de la Universidad de Münster (RFA) por calorimetría diferencial de barrido. Se intentó contribuir a dilucidar la discrepancia respecto de la temperatura del punto congruente. Por medio de distintos tratamientos térmicos se estudió la morfología de la transformación y las condiciones de formación de  $\alpha$  y de w y de retención de ß.

#### 2.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 2.1. DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS E INSTRUMENTAL UTILIZADOS 2.1.1. EQUIPO PARA LA PREPARACION DE ALEACIONES

Algunas de las aleaciones empleadas en este trabajo fueron fundidas en el Centro Atómico Bariloche, empleando un método puesto a punto por Bolcich [50], en un horno de arco de electrodo no consumible de tungsteno, con crisol de cobre refrigerado por agua, bajo atmósfera de Ar de alta pureza. Para mejorar la homogeneidad de la aleación, el material se funde no menos de cuatro veces, dando vuelta el botón cada vez.

#### 2.1.2. EQUIPOS DE RECOCIDO DE PROBETAS

Los tratamientos isotérmicos se efectuaron en hornos eléctricos tubulares con resistencia de Cr-Al (Kanthal), que permiten alcanzar temperaturas de hasta 1450K. Un tubo cerámico aisla eléctricamente la cavidad donde se colocan las cápsulas de vidrio de sílice que contienen los materiales. Los tratamientos de corta duración se efectuaron en un horno eléctrico A.D.A.M.E.L. sistema Chévénard-Joumier, capaz de mantener la temperatura en la meseta con una precisión del orden de 1K [51] y los de larga duración en un horno Termoquar con regulador Barber Colman, con una precisión del orden de los 2K.

## 2.1.3. EQUIPO DE MEDICION DE RESISTIVIDAD ELECTRICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Las experiencias de resistividad se realizaron por el método de cuatro puntas, empleándose como conectores alambres de

Zircaloy-4 soldados por soldadura de punto, en un vacío mejor que 0,1mPa [52]. El equipo utilizado puede verse en la figura 10.

El sistema portamuestras (Fig.11) consiste en cuatro vainas de material cerámico que aislan eléctricamente a los conectores. La termocupla de Pt-Pt10%Rh encapsulada en vidrio de sílice para asegurar la aislación eléctrica de las dos ramas, y la muestra, una cinta de unos 70mm de longitud, 3mm de ancho y 0,2mm de espesor soldada por punto a los conectores, se introducen en un tubo de vidrio de sílice de aproximadamente 31mm de diámetro y 1m de longitud, conectado a un sistema de vacío marca VEECO, tipo R G-31, con bomba mecánica y difusora (Fig.10). Los extremos de todos los conectores están soldados a pasantes sujetos con bridas, que sellan el equipo de vacío.

Durante las experiencias, el tubo de vidrio de sílice se ubica dentro de un pequeño horno eléctrico tubular construido en C.N.E.A., que permite alcanzar temperaturas de hasta 1400 K. El horno se alimenta a través de un autotransformador variable Virason tipo VM-6, que entrega una tensión de salida de 0 a 250V, y que permite controlar manualmente las velocidades de calentamiento y enfriamiento. Los ensayos fueron efectuados a distintas velocidades entre 0,03 y 0,08 K/seg.

Para medir la resistividad de las probetas se utiliza el circuito que se muestra en la figura 12. Consta de:

- Una fuente regulada de tensión continua,

- Una resistencia patrón marca Decabox, modelo DB 62, de 80  $\Omega.$ 

- Un registrador de dos canales, Honeywell Electronik 195.



Figura 10. Equipo de medición de resistividad.



Figura 11. Sistema portamuestrasi a. para cintasi b. para barras.



Figura 12. Circuito de medición de resistividad

2.1.4. DISPOSITIVOS PARA LA PREPARACION Y ESTUDIO DE METALOGRAFIAS

Se utilizaron los siguientes dispositivos, existentes en el laboratorio de metalografía del Departamento de Materiales (C.N.E.A.):

- Cortadora de disco de diamante, refrigerada con kerosene.
- Pulidoras mecánicas rotativas.
- Microscopios óptico y electrónico de barrido para la observación metalográfica.
- Banco metalogáfico MEV-Reichert para la observación del material y toma de micrografías.

#### 2.1.5. SERVICIOS SOLICITADOS A OTROS LABORATORIOS

Se requirieron los siguientes servicios y análisis:

- a. Departamento de Materiales, C.N.E.A.:
- Laminación del material, con un laminador mecánico pesado;
- Encapsulado del material a tratar térmicamente, en tubos de vidrio de sistema o de vidrio pyrex, bajo presión de argón de alta pureza;
- Diagramas de difracción de rayos X, con difractómetro Philips;
- Microanálisis, con la microsonda electrónica CAMECA;
- Análisis de inclusiones con el EDAX adosado al microscopio electrónico Philips;
- Micrografías en el banco metalográfico MEV-Reichert y procesamiento del material fotográfico.
- b. Departamento de Química, C.N.E.A.:
- Análisis químicos, semicuantitativos por espectrografía óptica

de emisión y cuantitativo de Fe y Cu en Ti, Zr y las aleaciones por espectroscopía de absorción atómica.

c. P.P.F.A.E., C.N.E.A.:

- Análisis de los contenidos de oxígeno y nitrógeno, con un analizador de gases LECO.
- d. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad de Münster, R.F.A.:
- Determinación de las temperaturas de transformación en tres aleaciones con calorímetro diferencial de barrido.

2.2. TECNICAS DE MEDICIÓN Y ESTIMACIÓN DE ERRORES

## 2.2.1. MEDICION DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA Y DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION

La corriente que circula por el circuito de medición (Fig.12) se puede calcular aplicando la ley de Ohm, sabiendo que la resistencia patrón Rp es por lo menos tres órdenes de magnitud mayor que la resistencia de la muestra, Rm:

 $V = (Rp+Rm) \cdot I \tag{10}$ 

donde Rp≈80Ω>>Rm y V≈12 Volts. Resulta entonces,

```
I \approx V/Rp \approx 150 \text{ mA.} (11)
```

En el transcurso de la experiencia, el valor medido  $\delta V$ , la caída de potencial sobre la muestra, varía típicamente entre 3 y 20mV, y la resistencia de la misma entre 20 y 150m $\Omega$ .

La temperatura de la muestra se mide con una termocupla de Pt-Pt10%Rh. Su ubicación es muy crítica, ya que a los efectos de minimizar los errores, debe estar sobre la misma sección del cilindro y a la misma distancia de la pared que la probeta.

Las señales de la termocupla y de la caída de potencial en la muestra se registran en función del tiempo en sendos canales del registrador. Posteriormente, se grafica V/Vmáx en función de la temperatura. Se elige este valor, ya que, si la intensidad de corriente se mantiene constante,

$$V/Vmax = R/Rmax = r/r max$$
 (12)

una medida de la variación relativa de la resistividad r. Durante la transformación de fase, como se explicó en el capítulo 1, hay una variación en las propiedades físicas del material. Definimos la temperatura de transformación como aquélla a la cual cambia el signo de dr/dt, en la primera representación, dr/dT en la segunda (ver Apéndices). La correcta medición de la temperatura resulta fundamental en estos experimentos. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento no deben ser muy elevadas (no mayores que 0,08K/seg), ya que es necesario adecuarse a la velocidad de respuesta de la termocupla y a la homogeneización de la temperatura dentro del horno. Las principales fuentes de error en estas mediciones son una mala ubicación de la termocupla dentro del horno y los cambios bruscos en las rampas de temperatura. El error estimado en las temperaturas de transformación es de ±2K.

Otro aspecto a tener en cuenta es el criterio para seleccionar la temperatura de transformación en la curva r/r máx vs temperatura. Como se verá más adelante, según las características del material, la transformación puede producirse de manera brusca o gradual. En este caso, en el que posiblemente se estén sumando efectos, resulta difícil determinar la temperatura a la cual comienza la transformación. Se ha tomado como criterio seleccio-

nar la temperatura a la cual cambia el signo de dr/dT. Esto concuerda con lo recomendado por Kwarciak y Morawiec en su discusión sobre las técnicas calorimétricas [53].

Durante las experiencias de resistividad, aun a presiones del orden de 0,01 mPa, tanto las aleaciones de Zr-Ti como los materiales puros incorporan oxígeno. Para medir este efecto, algunas muestras se utilizaron para más de una experiencia. En algunas ocasiones se colocaron muestras testigo envueltas en tantalio, para observar la estructura metalográfica resultante y para estimar la magnitud de la oxidación.

## 2.2.2. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA Y CALCULO DEL PARAMETRO DE RED

La estructura cristalográfica de las probetas se estudió por difracción de rayos X, con el difractómetro Philips del Departamento de Materiales de C.N.E.A. Los valores 20 se midieron sobre el registro de papel, con escala 1cm:1° en 20. Los espaciados interplanares fueron calculados aplicando la ley de Bragg:

### $d = L/2sen\theta$ (13)

Las líneas correspondientes a los distintos espaciados fueron indexadas utilizando las cartas logarítmicas de Bunn-Bjurström [54]. Para minimizar el error proporcional a cosº0 que la aberración del difractómetro introduce en los parámetros de red, se para el cálculo la extrapolación de cuadrados mínimos aplicó de Cohen [54]. Para el estudio de la fase w se tomó como base la secuencia de apilamiento publicada por Baggerly en su estudio de Ti-6,5%at Mo [55].

El error relativo resultante en el parámetro de red es menor que 1 en 10000 [54], para una muestra de metal puro, sinterizado, a velocidades de barrido del orden de ¼°/min y velocidades de papel del orden de 20 mm/min. En el presente caso, en el que se identificaron fases presentes en muestras masivas de aleaciones, el error relativo es más alto, del orden de 5 en 1000.

El espaciado interplanar y el parámetro de red y su error se calcularon en una computadora personal, utilizando programas especialmente desarrollados por Roberti y Ruch.

## 2.3. DIFICULTADES PARTICULARES QUE PRESENTA LA DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION

La precisa medición de la temperatura de transformación exige cuidar algunos detalles experimentales:

- a. La probeta debe ser preparada en buenas condiciones de limpieza para evitar su contaminación y debe ser desengrasada y decapada previo a su montaje.
- b. La soldadura de punto entre la probeta y los conductores debe hacerse de manera de evitar señales espurias. La caída de potencial se mide entre los "puntos internos"; por los "externos" entra la corriente que alimenta a la muestra.
- c. La muestra y la termocupla deben estar en la misma sección del tubo, es decir, a la misma temperatura.
- d. Las rampas de calentamiento y enfriamiento deben mantenerse constantes durante la transformación de fase, ya que los cambios bruscos en las mismas pueden introducir error en las mediciones de temperatura.

### 2.4. CALIBRACION DE EQUIPOS E INSTRUMENTAL

Se determinó una meseta de temperatura de 3cm en los dos hornos usados para los tratamientos térmicos. Cerca de la meseta, la variación de la temperatura es muy suave. Después de cada experiencia de resistividad, se calibró el registrador Honeywell contra el multímetro digital Keithley 177 Microvolt DMM.

## 2.5. MATERIALES ESTUDIADOS Y TRATAMIENTO DE LAS PROBETAS 2.5.1. METALES Y ALEACIONES UTILIZADOS

Se utilizaron muestras de Ti y Zr de diferentes procedencias, con diversos contenidos de impurezas. La Tabla 2 exhibe todos los materiales utilizados, con sus análisis químicos. Sólo se determinaron en forma cuantitativa los contenidos de Fe y Cu, por espectroscopía de absorción atómica y los de oxígeno y nitrógeno usando el analizador LECO; las otras determinaciones fueron hechas por espectrografía ultravioleta y óptica. Las concentraciones en peso de gases tienen un error del 5%. Las concentraciones atómicas fueron calculadas a partir de las anteriores. Las distintas aleaciones fueron preparadas con algunos de estos materiales.

#### 2.5.2. CALCULO Y PREPARACION DE LAS ALEACIONES

La Tabla 3 reúne la composición nominal de las aleaciones del sistema Zr-Ti que se estudiaron. Se indica también el material de partida y el contenido de oxígeno y nitrógeno. La aleación Zr-50%Ti B fue elaborada con material de alta pureza, se permitió su contaminación con aire en el horno de botones. Los

#### TABLA 2

#### COMPOSICION QUINICA DE LOS MATERIALES EMPLEADOS

	Concentración de impurezas en ppm en peso								ppm at	ómicas			
	Mg	Al	Sn	Fe	Cu	Mn	Ni	Ca	Cr	C	N	C	N
Ti-1&	<10	<10	-	<150	<30	-	(50	-	-	<800	<35	<2300	<120
Ti-2 <b>‡</b>	5-20	50	<200	480Q	700	-	<200D	-	50-200	450	25	1350	90
Ti-3 <b>‡</b>	5-20	50	500	4300	1100	-	<200D	-	20-50	650	60	1950	205
Ti-4 <b>1</b>	1,5	3200	150	9000	<5	50-150	<150ND	1500	(50ND	2700	35	8100	120
Ti-5 <b>t</b>	20	20	<200D	6000	50	2	-	-	50	600	20	1700	65
Ti-6#	<2D	<20D	<200ND	<200	5-20	5-20	<200D	<500D	<20D	-	-	-	-
2r-1+	<0,1	5	-	20	2		0,9	<0,2	0,8	30	3	180	20
Zr-2 <b>‡</b>	<2 D	20	50	300	20	(SND	30	-	<20ND	<20	<5	<115	<35
2r-3 <b>‡</b>	2	-	2000	600	200	20			200	180	-	1000	-
Zr-41	2		<200ND	200	ND	5	-	-	20	60	-	350	-
Zr-5+		<35	<200ND	200	<25	<25	<35		<50	<50	>5	<300	>32
Zr-6 <b>\$</b>	<1,5D	<15D	<150ND	300	<5D	<15D	<150ND	<500ND	(SOND	1300	10	7500	70
2r-7‡	1,5	500	<150ND	800	50-150	15-50	<150ND	<500ND	150	1200	25	7000	160

G = determinación cuantitativa, por espectroscopía de absorción atómica.

D = elemento detectado, por espectrografía óptica.

ND = elemento no detectado, por espectrografía óptica.

Los rangos corresponden a determinaciones semicuantitativas.

\* Determinaciones cuantitativas de O y N hechas en un analizador de gases LECO, en el Centro Attaina Fraina Cu array de 15% Determinador de gases LECO, en el Centro

Atómico Ezeiza. Su error es del 5%. Patrones de referencia LECO.

& Según certificado suministrado por el proveedor. Sus temperaturas de transformación

y su morfología permiten inferir que su contenido de O es #400 ppm en peso.

# Se reportó también Si, aunque la repetibilidad de los análisis no era buena.

+ Según certificado suministrado por el proveedor.

### TABLA 3

ALEACIONES UTILIZADAS, MATERIAL DE PARTIDA Y CONTENIDO DE GASES

Aleación	Natorial	Contenido de gases					
% atómico	de partida	0 ppm er	N n peso	0 ppm a	N tópicas		
Zr-30%Ti	Zr-6 + Ti-4	1600	25	7800	135		
Zr-40%Ti	Zr1+Ti6+ZrTiA	250	54	1200	285		
Zr-50%Ti A	2r-1 + Ti-6	500	20	2200	100		
Zr-50ZTi B	lr-1 + Ti-6	2900	8500	12000	40300		
Zr-50%Ti C	Zr-6 + Ti-4	1800	30	7800	150		
Zr-50%Ti D	Herzig	500	1410	2250	6945		
Zr-50%Ti E	Debuigne [43]	1100	40	4800	200		
Zr-50%Ti T	Testigo	1115	70	4825	340		
Zr-50%Ti T	Testigo exp 2	2400	80	10200	380		
Zr-50%Ti T	Testigo exp 4	3050	100	13100	510		
2r-70%Ti	Zr-6 + Ti-4	2200	50	8400	210		

Determinaciones cuantitativas hechas en un analizador de gases LECO, en el Centro Atómico Ezeiza. Su error es de ±5%. Patrones de referencia LECO. materiales identificados como Zr-50%Ti T no fueron preparados especialmente; solamente fueron utilizados como testigos para medir la incorporación de nitrógeno y oxígeno durante las experiencias de resistividad bajo condiciones de oxidación controlada, como se explicará en el capítulo 4.

Con disco de diamante, los materiales puros se cortaron en trozos pequeños que fueron decapados con el reactivo mencionado en 2.6.1, y pesados en una balanza de precisión. Los botones de aleación, de un peso aproximado de 15g, fueron fundidos en el Centro Atómico Bariloche, en el horno descripto en 2.1.1.

## 2.5.3. TRATAMIENTOS QUIMICOS, MECANICOS Y TERMICOS EFECTUADOS SOBRE LAS PROBETAS

#### 2.5.3.1. PARA DIMENSIONAR LAS MUESTRAS Y CONFORMAR EL MATERIAL

Para su estudio, los metales puros, recibidos en forma de barra, y los botones de aleación fueron cortados en rodajas de aproximadamente 2 mm de espesor, con una cortadora mecánica con disco de diamante, refrigerada con kerosene. Estas rodajas fueron a su vez cortadas en cinco trozos, el más largo destinado a ser la probeta de resistividad. Una vez cortados y desengrasados, fueron laminados en frío, hasta obtener el espesor deseado o hasta la aparición de fisuras debidas al endurecimiento por trabajado. Las aleaciones soportaron deformaciones entre el 10 y el 50%; los valores más bajos corresponden a las que tienen mayor contenido de oxígeno. Debido a su gran ductilidad, las muestras de metales puros destinadas a resistividad pudieron ser laminadas directamente hasta un espesor de 0,2 mm.

#### 2.5.3.2. PARA LOS TRATAMIENTOS TERMICOS

La preparación de material para ser tratado térmicamente involucra los siguientes pasos:

- a. preparación metalográfica, si se lo observará tal como sale del tratamiento térmico; (esta etapa se describe en 2.6)
- b. ataque químico para eliminar la capa de óxido que pueda haberse formado;
- c. enjuagues sucesivos con agua destilada caliente, para arrastrar todo resto de ácido fluorhídrico;
- d. desengrasado con éter etílico caliente;
- e. envoltura en hoja de tantalio desengrasada y decapada, para evitar la reacción química entre el material y la ampolla;
- f. encapsulado en ampolla de vidrio de sílice o pyrex, evacuada hasta 0,05 mPa y sellada bajo atmósfera de argón de alta pureza, a una presión tal que a la temperatura de recocido la presión en el tubo sea ligeramente mayor que la atmosférica.

Para relevar tensiones, las aleaciones de Zr-Ti fueron recocidas a 1073 K y los metales puros a 1273 K durante dos horas y enfriados lentamente en horno, a una velocidad de 0,1 K/seg.

## 2.5.3.3. PARA MEDICION DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION 2.5.3.3.1. MATERIAL DUCTIL

Las probetas para mediciones de resistividad que no pudieron ser laminadas de una sola vez hasta el espesor requerido, fueron decapadas nuevamente después del tratamiento térmico y laminadas en frío y recocidas sucesivamente hasta lograr un espesor menor que 0,2 mm. Las cintas, de un ancho de 2 o 3 mm y

una longitud de 70 mm, fueron decapadas, desengrasadas y soldadas al sistema de medición mostrado en la figura 11.a..

#### 2.5.3.3.2. MATERIAL FRAGIL

La aleación Zr-50%Ti B con un alto contenido de gases (Tabla 3) era particularmente frágil, a tal punto que no pudo ser laminada. Las probetas para resistividad debieron ser preparadas utilizando otra técnica: con disco de diamante se cortó una barra muy delgada que luego fue adelgazada mecánicamente, por desbaste con papel de CSi, y químicamente, utilizando el reactivo mencionado en 2.6.1. Se obtuvo así una barra de unos 30mm de longitud y sección cuadrada de unos 0,8mm de lado, que se soldó al sistema portamuestra para muestras rígidas (Fig.11b).

#### 2.5.3.4. PARA ESTUDIAR LOS MECANISMOS DE LAS TRANSICIONES DE FASE

Para estudiar los mecanismos de las transiciones de fase, se hicieron tratamientos térmicos de distinta duración y a varias temperaturas. Para comprender la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la estructura resultante, se utilizaron tres técnicas de enfriamiento:

- a. Lento en horno, bajando manualmente la temperatura, a una velocidad de enfriamiento del orden de los 0,1 K/seg.
- b. Templado en agua, sin rotura de la cápsula de cuarzo; se alcanzan velocidades de enfriamiento del orden de los 3 K/seg.
- c. Templado en agua, con rotura de la cápsula de cuarzo; se alcanzan velocidades de enfriamiento del orden de los 300 K/seg. El detalle de los tratamientos térmicos efectuados se da

en las Tablas 4 y 5. En los capítulos 3 y 4 se analizan las estructuras cristalográficas y metalográficas encontradas.

#### 2.6. TECNICAS METALOGRAFICAS UTILIZADAS

Como se trabajó con tres tipos de materiales diferentes, fue necesario poner a punto las técnicas de pulido para cada grupo. Se encontró que las aleaciones Zr-Ti ricas en Zr, hasta el 50%, respondieron bien a la técnica para Zr, mientras que las aleaciones ricas en Ti debieron ser preparadas como el Ti.

# 2.6.1. PREPARACION METALOGRAFICA DE Zr Y ALEACIONES RICAS EN Zr Las probetas de Zr y aleaciones Zr-30%Ti, Zr-40%Ti y Zr-50%Ti fueron preparadas de la siguiente manera para metalografía y tratamientos térmicos:

- a. Desbaste con lijas al agua de CSi, números 220, 320, 400, 600 y 1800.
- b. Pulido y ataque químico con una solución de agua destilada, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en la proporción 50:30:10, enfriada sobre hielo [56].

#### 2.6.2. PREPARACION METALOGRAFICA DE TI Y ALEACIONES RICAS EN TI

La técnica de pulido de titanio resultó ser muy crítica. Los primeros intentos de preparar Ti como en 2.6.1. produjeron una fuerte oxidación del material durante el pulido químico. Se buscó una técnica que permitiera un pulido a espejo de la superficie, que luego sería atacada químicamente para revelar su estructura. El procedimiento empleado es el siguiente:

#### TABLA 4 TRATAMIENTOS TERMICOS EFECTUADOS SOBRE Zr y Ti

Temperatura [K]	Duración [horas]	Enfriamiento [K/seg]	Materiales
1273	2	0,1	Todos los Ti Todos los Zr
1273	2	3	Todos los Ti Todos los Zr
1273	2	300	Todos los Ti Todos los Zr
773	1800	3	Todos los Ti
873	24	0,1	Ti-5
923	1440	3	Todos los Zr

Los tratamientos de larga duración se efectuaron sobre los materiales tratados previamente a 1273 K.

#### TABLA 5 TRATAMIENTOS TERMICOS EFECTUADOS SOBRE ALEACIONES DEL SISTEMA Zr-Ti

Temperatura [K]	Duración [horas]	Enfriamiento [K/seg]	Materiales
773	1800	3	Zr-50%Ti B
873	24	0,1	Zr-402Ti Zr-502Ti A,C,D y E
888	1440	3	Zr-40%Ti Zr-50%Ti A y C
923	1440	2	Zr-50XTi B
1273 (2hs) 923	1440	3	Zr-30%Ti Zr-50%Ti B Zr-70%Ti
973	24	0,1	Zr-30%Ti Zr-40%Ti Zr-50%Ti A,B,C γ E Zr-70%Ti
973	72	3	Zr-50%Ti B
973	24	300	Zr-50XTi B
1073	24	0,1	Zr-302Ti Zr-40%Ti Zr-50%Ti A,B,C y E Zr-70%Ti
1073	24	3	Zr-30ZTi Zr-50ZTi A,B,C y E Zr-70ZTi
1073	24	300	Zr-50%Ti B
1273	2	0,1	Zr-40%Ti Zr-50%Ti C, D y E
1273	2	3	Zr-50%Ti A y E
1273	2	300	Zr-50%Ti E

Previo a los tratamientos térmicos, todo el material había sido recocido durante 2 hs a 1073K y enfriado a 0,1K/seg, excepto donde se indica 1273K 2hs. Ese material hizo β(2hs)/α+β(1440hs). a. Desbaste con lijas al agua de CSi, grados 220, 320, 400 y 600.

- b. Pulido químico y mecánico con cenizas de dicromato de amonio sobre paño, en pulidora rotativa automática, lubricando con una solución de ácido fluorhídrico al 0,5%, hasta obtener una superficie perfectamente plana.
- c. Ataque químico con una solución de agua destilada, agua oxigenada de 30 volúmenes, ácido fluorhídrico y ácido nítrico en las proporciones 30:60:10:15 [58]. La solución debe estar a 273 K durante todo el procedimiento, para evitar la oxidación de la superficie.

Como la superficie atacada resulta ser muy inestable ya que en pocas horas se forma una capa de óxido, las probetas deben ser observadas al microscopio inmediatamente después de preparadas. El Ti para tratamientos térmicos fue encapsulado sin que se le efectuara ataque químico.

#### 2.7 OBSERVACION DEL MATERIAL

En todos los casos, el material fue observado al microscopio óptico previo a su tratamiento térmico. Las probetas templadas con rotura presentan una capa de óxido que deteriora su superficie e impide su observación. El resto del material fue observado tal como se lo sacó de las cápsulas. Todas las probetas fueron observadas con luz polarizada luego de ser repulidas. Las micrografías ópticas se tomaron en un banco metalográfico "REICHERT MEV", con iluminador para luz polarizada, fuente de mercurio y dispositivo para utilizar placa plana.

#### 3. TRANSFORMACION $\alpha/\beta$ EN LOS MATERIALES PUROS

### 3.1. TRANSFORMACIONES DE FASE EN TITANIO

#### 3.1.1. DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION a/B

La temperatura de transformación α/β de las cinco muestras de titanio de diferente pureza (ver composición química en Tabla 2), se midió empleando la técnica de resistividad.

En experiencias efectuadas a distintas velocidades y en un vacío mejor que 0,1 mPa, se determinaron durante el calentamiento y el enfriamiento los puntos de comienzo y finalización de la transformación, y las temperaturas a las cuales la velocidad de transformación es máxima. En la Tabla 6 se han reunido las temperaturas medidas y las curvas experimentales en el Apéndice 2. La temperatura de transformación  $\alpha/\beta$  en titanio aceptada por Murray en sus revisiones de los diagramas titanio-circonio [3] y titanio-hierro [33] es 1155 K.

En el material más puro, Ti-1, la temperatura de transformación  $\alpha/\beta$  concuerda bien con la aceptada en las revisiones [3,36] y el campo de dos fases es muy pequeño, de 40K. Al aumentar el contenido de impurezas, como el caso del Ti-3, se encuentra que la temperatura de comienzo de la transformación al calentar resulta un poco inferior y el campo de dos fases se ensancha considerablemente, alcanzando a 111 K en el caso del Ti-4. No se ha encontrado una histéresis notable entre el fin de la transformación al calentar y el comienzo de la misma al enfriar. La histéresis es mayor al aumentar el tenor de impurezas pero sólo alcanza a 12K en el Ti-5. En Ti-1 y en Ti-3 la temperatura  $\beta/\alpha+\beta$ al enfriar es más alta que la  $\alpha+\beta/\beta$  al calentar, a la inversa de

### TABLA 6

Natoria)	Máxima tasa de transformación α/β [K] β/α		Tempera	RR/Ra			
nace) 141			a/a+β	a+β/β	β/a+β	a+β/a	NUTIN
Ti-1 ‡	1173	1163	1158	1198	1203	1143	0,910
Ti-2 ‡	1165	1155	1140	1185	1180	1130	0,913
Ti-2 ^	1170	1155	1145	1197	1195	1134	0,913
Ti-3 ‡	1165	1140	1133	1205	1229	1115	0,919
Ti-3 ^	1190	1160	1151	1205	1223	1140	0,915
Ti-4 ‡	1190	1160	1154	1265	1258	1132	0,919
Ti-5 ‡	1205	1175	1172	1257	1249	1144	0,911

#### TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION «/» EN TITANIO

Temperaturas determinadas por mediciones de la resistividad eléctrica vs temperatura en un vacío mejor que 0,1 mPa. Velocidad de los ensayos:

**\$** 0,04 K/seg ^ 0,07 K/seg

Error en las determinaciones: ±2K

lo que ocurre con el resto de los materiales. El cociente entre la resistividad máxima en  $\alpha$  y la mínima en  $\beta$  es de alrededor del 9%, dependiendo de la pureza del material (Tabla 6).

El valor extremo de la derivada dr/dT es mayor cuanto más puro es el material. La temperatura a la cual la velocidad de transformación es máxima resulta ser más alta al calentar que al enfriar, igual que el valor extremo de la derivada, ya que el campo bifásico es más extenso durante el enfriamiento. La temperatura de máxima velocidad de transformación es mayor al calentar que al enfriar y se observa también una influencia de la velocidad de calentamiento sobre las temperaturas que se determinan.

#### 3.1.2. ESTUDIO DE LA TRANSFORMACION $\beta/\alpha$ EN TITANIO.

Para estudiar las características de la transformación  $\beta/\alpha$ en titanio, los materiales preparados para observación metalográfica sufrieron tratamientos térmicos a distintas temperaturas y con enfriamientos diferentes (Tabla 4):

a. Dos horas a 1273 K (fase β), enfriando a 300 K/seg, 3 K/seg y
 0,1 K/seg respectivamente;

b. 1800 horas a 773 K (fase α), enfriando a 3 K/seg;

c. Ti-5: 24 horas a 873 K (fase  $\alpha$ ), enfriando a 0,1 K/seg.

Las estructuras resultantes fueron caracterizadas por técnicas metalográficas y de difracción de rayos X.

#### 3.1.2.1. TRATAMIENTOS A 1273 K

Todos los materiales fueron observados al microscopio óptico antes de ser recocidos. Todos presentaban una estructura

#### TABLA 7

### ESTRUCTURA METALOGRAFICA DE TITANIO LUEGO DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS A 1273 K

	Estructura metalográfica								
Material	Inicial	0,1	K/seg	31	300 K/seg				
	INICIAL	Sin repulir	Repulido	Sin repulir	Repulido	Repulido			
Ti-1	Grano grande	Nasiva, con poco relieve.	Masiva, con hidruros.	Masiva, muy poco relieve.	Masiva, granos irregulares.				
Ti-2	Grano grande, maclado.	Masiva. Grano β muy marcado	Masiva, con hidruros.	Masiva. Poco relieve.	Granos grandes y pequeños, de masiva.	Granos grandes y pequeños, de masiva.			
Ti-3	Grano pequeño	Masiva grandí- sima,	Grano <b>s</b> asivo, grande, sin subestructura.	Masiva y pla- cas.	Granos grandes y chicos y al- gunas placas.	Grano pequeño con subestruc- tura.			
Ti-4	Grano recris- talizado.	No masiva. Mu- cho relieve.	Placas con se- gregación en borde de grano	Muy corroida. No masiva.	Estructura ti- po agujas y placas.	Placas tipo Widmanstātten y granos lisos			
Ti-5	Grano liso, œuy grande.	No masiva. Mu- cho relieve.	Placas con bor des rectos. Al to contraste.	Estructura no masiva, irre- gular.	Grandes placas y granos. Bor- des rectos y aserrados.				

hc, recristalizada, con maclas en los de más alta pureza. Luego de los tratamientos térmicos en fase β, se encontró una gama de morfologías diferentes, ligadas al contenido de impurezas y a la velocidad de enfriamiento. La Tabla 7 reúne los resultados de los tratamientos a 1273 K.

En los materiales con menor contenido de impurezas, Ti-1 y Ti-2, figuras 13 y 14, se observa la presencia de granos masivos, independientemente de la velocidad de enfriamiento. Los bordes de grano tienen distinta morfología: aserrados, rectos, curvos, tal como se espera para una transformación masiva [4-8]. Ti-4 y Ti-5, figura 15, por el contrario, presentan estructuras de placas tipo Widmanstätten con segregación en borde de grano, y agujas al ser templado con rotura. El material intermedio, Ti-3, figura 16. presenta distintas morfologías, desde masiva hasta placas y grano pequeño con subestructura al aumentar la velocidad de enfriamiento. Ti-2 y Ti-4 fueron observados en el microscopio electrónico de barrido (MEB) luego del recocido seguido de enfriamiento lento. En Ti-2 no se observaron precipitados mientras que en Ti-4 se detectaron algunos precipitados ricos en Fe y Al.

Como se mencionó en el capítulo 1, la transformación  $\beta/\alpha$ de tipo masiva se ve favorecida cuando entre las dos fases existe un campo bifásico angosto [4], como en el sistema Ti-Fe, en el cual el Fe presenta solubilidad retrógrada para contenidos muy bajos [33]. En el caso de los materiales estudiados, se observa que Ti-1 y Ti-2, con bajo contenido de impurezas y en consecuencia campo bifásico muy angosto (Fig.6b y Tabla 6), transforman masivamente, a cualquiera de las velocidades de en-



Figura 13a. Ti-1, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,1 K/seg.
Masiva hc con bordes de grano rectos, curvos y aserrados, que cruzan los viejos bordes β.
M-14617. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 13b. Ti-1, 2 hs a 1273 K, enfriado a 3 K/seg. Granos de masiva. Bordes rectos, curvos y aserrados que cruzan viejos bordes β. M-14607. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Γ

Ī

Π

Г

Figura 14a. Ti-2, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,1 K/seg. Granos de masiva. M-14619. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 14b. Ti-2, 2 hs a 1273 K, enfriado a 3 K/seg. Granos de masiva. M-14601. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 14c. Ti-2, 2 hs a 1273 K, enfriado a 300 K/seg. Bordes rectos y curvos en granos de masiva. M-14657. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.

friamiento estudiadas. Ti-4 tiene gran cantidad de impurezas, fundamentalmente O, Al, Ca y Fe. Los tres primeros tienen una reacción peritectoide, que sería responsable por la temperatura α/α+β un poco alta, y por la extensión del campo bifásico. La alta concentración de impurezas produce gran cantidad de precipique actúan como centros nucleadores de la nueva tados. fase. permitiendo que se desarrolle una estructura Widmanstätten, más fina cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento. Las impurezas detectadas en Ti-5 (Fe, O, Sn y Si) no alcanzarían a justificar su alta temperatura  $\alpha/\alpha+\beta$  ni la extensión de su campo bifásico. Tal vez contenga alguna otra impureza estabilizadora de  $\alpha$  que no pudo ser detectada por espectrografía ni por fluorescencia de rayos X. Ti-3, intermedio, contiene O, Fe, Sn y Cu. El Sn y el Cu producen una elevación del solvus a respecto del sistema Ti-Fe; O eleva el solvus  $\beta$ . Ti-3 transforma masivamente si el se 10 enfría a velocidades lentas, pero aparecen placas si se lo templa con rotura; dos mecanismos de transformación están compitiendo, en función del subenfriamiento. El comportamiento de Ti-3 parece indicar que la masiva se forma a temperaturas altas, entre el solvus β y la To, y las placas y otros mecanismos competitivos, a temperaturas por debajo de To, a las cuales puede haber partición de soluto. Las morfologías encontradas corroboran la propuesta de Plichta y coautores [4].

#### 3.1.2.2. TRATAMIENTO A 773 K

Algunas muestras de los cinco Ti de distinta pureza fueron recocidos a 773 K durante 75 días, para observar la evolución de



Figura 15a. Ti-5, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,01 K/seg. Repulida. Estructura de nucleación y crecimiento, no masiva. M-14666. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 15b. Ti-5, 2 hs a 1273 K, enfriado a 3 K/seg. Placas con mucho relieve. M-14625. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.

R.



Figura 15c. Ti-5, idem 15 b. Repulida. Estructura Widmanstätten. M-14668. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 15d. Ti-4, 2 hs a 1273 K, enfriado a 300 K/seg. Repulida. Estructura acicular. M-14663. 50X. Ampliada 50% para la reproducción.



Figura 16a. Ti-3, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,1 K/seg. Granos masivos atravesando viejos granos β. M-14595. 100X.



Figura 16b. Ti-3, 2 hs a 1273 K, enfriado a 3 K/seg. Masiva y algunas placas. M-14613. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 16c. Ti-3, idem 16b, repulida. Masiva y algunas placas. M-14653. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.

R.



Figura 16d. Ti-3, 2 hs a 1273 K, enfriado a 300 K/seg. Repulido. Subestructura de placas finas. M-14655. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.

la morfología y la difusión de impurezas. El material se observó en el banco metalográfico, en el MEB y en la microsonda electrónica.

En Ti-1 (Fig.17) y Ti-2 crecieron granos grandes sin subestructura, algunos equiaxiados, otros de forma irregular. En la microsonda electrónica se determina un fondo de Fe muy bajo en todo el material, pero no se puede determinar la composición de los precipitados, ya que su diámetro es menor que el del haz de electrones.

En Ti-3 (Fig.18), los granos crecieron menos que en los dos de mayor pureza y los precipitados de Fe, distribuidos en toda la muestra, son de mayor tamaño. Ti-4 (Fig.19), presenta una estructura de placas entrecruzadas tipo Widmanstätten y en el MEB se observan muchos precipitados de Fe, grandes y de distinta morfología: redondos y alargados. Ti-5 (Fig.20), evolucionó hacia granos grandes, de forma irregular, llenos de pequeños precipitados de Fe distribuidos por todo el material. En otra muestra de Ti-5 que fue recocida durante 24 horas en fase  $\alpha$ , a 873K, se pudo observar la presencia de granos grandes recristalizados.

## 3.1.3. ANALISIS DE ESTRUCTURA POR DIFRACCION DE RAYOS X

La estructura cristalográfica de las distintas muestras fue estudiada mediante difracción de rayos X. Siempre se encontro una estructura hexagonal compacta (hc); los parámetros de red varían ligeramente de un material a otro y en función del tratamiento térmico, pero manteniéndose en buen acuerdo con los reportados [3,33], a=0,2950 nm, c=0,4686 nm, c/a=1,588.



Figura 17. Ti-1, 1800 hs a 773 K, enfriado a 3 K/seg. Granos α muy desarrollados. M-15587. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 18. Ti-3, 1800 hs a 773 K, enfriado a 3 K/seg. Granos a muy desarrollados. M-15585. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 19. Ti-4, 1800 hs a 773 K, enfriado a 3 K/seg. Estructura Widmanstätten gruesa. M-15567. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 20. Ti-5, 1800 hs a 773 K, enfriado a 3 K/seg. Estructura gruesa de nucleación y crecimiento. M-15581. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.

#### 3.2. TRANSFORMACIONES DE FASE EN CIRCONIO

#### 3.2.1. DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION a/B

Las temperaturas de transformación y de máxima velocidad de transformación de las muestras de circonio de diferente pureza empleadas en este trabajo, Tabla 2, fueron medidos por la técnica de resistividad por Roberti y Ruch [59], a 0,035 K/seg y en un vacio mejor que 0,1 mPa. La Tabla 9 presenta los resultados y el Apéndice 2 las curvas experimentales. La temperatura de transformación  $\alpha/\beta$  aceptada por Arias y Abriata en su revisión del diagrama Zr-Fe [36] es 1136 K.

En los materiales más puros, Zr-1 y Zr-4, la temperatura transformación  $\alpha/\beta$  concuerda bien con la aceptada en el diade grama [36]. La extensión del campo bifásico en los otros materiales estudiados es función del contenido de impurezas. La presencia de Fe. principal impureza en estos materiales, explica la menor temperatura de transformación en Zr-2, mientras que en Zr-3 y Zr-7 influyen además todas las otras impurezas presentes y el campo bifásico se extiende por más de 150 K. En el caso del Zr-6, influencia combinada de Fe y O permite entender que la tempela ratura α/α+β sea muy cercana a la aceptada pero tenga un campo de dos fases muy extenso, 150 K. Prácticamente no hay histéresis entre el fin de la transformación al calentar y el comienzo de la misma al enfriar. El cociente entre la resistividad máxima en α y la mínima en β es del 16%, siendo un poco menor en los materiales con mayor contenido de impurezas.

El valor extremo de dr/dT va decreciendo al aumentar el contenido de impurezas y es mayor que en el caso del Ti, como se

### TABLA 8

Naterial	Máxima tasa de i transformación		Temperati	R8/Ra			
nacei Iai	a/β []	K] β/a	a/a+B	a+B/B	₿/a+B	a+β/a	ng/ nu
Zr-1	1158	1148	1143	1193	1201	1125	0,838
lr-2	1148	1143	1123	1183	1193	1115	0,838
Zr-3	1163	1153	1090	>1250	>1250	1083	>0 <b>,8</b> 57
Ir-4	1148	1143	1133	1191	1210	1115	0,842
2r-5	1158	1153	1140	1225	1253	1123	0,843
Ir-6	1183	1163	1145	1300	1310	1115	0,862
Ir-7	1173	1153	1105	1263	1250	1085	0,860

### TENPERATURAS DE TRANSFORMACION a/B EN CIRCONIO

Temperaturas determinadas por medición de la resistividad eléctrica vs temperatura en un vacio mejor que 0,1 mPa. Velocidad de los ensayos:

## 0,04 K/seg.

Error en las determinaciones: ±2K
esperaba ya que el salto relativo en resistividad también es mayor. La temperatura de máxima velocidad de transformación y el valor extremo de la derivada son mayores al calentar que al enfriar, debido a que el campo bifásico resulta más extenso en el último caso.

## 3.2.2. ESTUDIO DE LA TRANSFORMACION \$/a EN CIRCONIO

Para estudiar las características de la transformación  $\beta/\alpha$ en circonio, los materiales preparados para observación metalográfica sufrieron tratamientos térmicos a distintas temperaturas, desde las que fueron enfriados a distintas velocidades (Tabla 5): a. Dos horas a 1273 K (fase  $\beta$ ), enfriando a 300 K/seg, 3 K/seg y 0,1 K/seg;

b. 1440 horas a 873 K, enfriando a 3 K/seg.

Las estructuras resultantes fueron caracterizadas por técnicas metalográficas y de difracción de rayos X.

## 3.2.2.1. TRATAMIENTOS A 1273 K

Todos los materiales fueron observados al microscopio óptico antes de ser recocidos. Todos presentaban una estructura hc recristalizada. Como en el caso del titanio, luego de los tratamientos térmicos en fase  $\beta$ , se encontró una gama de morfologías diferentes, ligadas al contenido de impurezas y a la velocidad de enfriamiento. La Tabla 10 reúne los resultados de estos tratamientos. La expresión "borde irregular" intenta describir las morfologías típicas de los bordes de grano masivos: bordes rectos, curvos y también aserrados.

# TABLA 9

# ESTRUCTURA METALOGRAFICA DE CIRCONIO LUEGO DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS A 1273 K

	Estructura metalográfica								
Material	Inicial	0,1 K/seg		31	300 K/seg				
		Sin repulir	Repulido	Sin repulir	Repulido	Repulido			
Zr-1	Grano pequeño muy deformado	Masiva, con poco relieve.	Masiva con ma- clas e hidru- ros.	Masiva, bordes aserrados.	Masiva, granos irregulares, borde aserrado	Grano grande, liso, con bor- de irregular.			
lr-2	Grano grande, maclado.	Totalmente masivo.	Masiva, maclas e hidruros. Bordes suaves.	Totalmente ma- siva.	Granos grandes y pequeños, borde aserrado	Granos grandes bordes irregu- lares.			
2r-3	Granos gran- des, bordes rectos.	Granos grandes no masivos. Muy rugosa.	Granos chicos y grandes con subestructura.	a irregular. No masiva.	Estructura de placas.	Estructura de placas como Widmanstātten.			
2r-4	Grano grande, casi monocris tal.	Granos a <b>a</b> uy grandes. Masi- va.	Masiva, granos gandes, maclas e hidruros.	Masiva.	Granos grandes con bordes ase rrados.	Granos grandes lisos, bordes irregulares.			
Zr-5	Grano grande.	Granos a muy grandes.	Grano ø grande Bordes irregu- lares.	Masiva más es- tructura de nu cleación y cre cimiento.	Granos equia- xiados y gran- des con bordes aserrados.	Grano grande, liso, de bor- des irregula- res.			
lr-6	Grano pequeño	Granos α con relieve.	Grano equiaxia do, precipita- dos.	Mucho relieve.	Placas, preci- tados.				
2r-7	Totalmente re cristalizado.	Superficie di- ficil de obser var.	a de nuclea- ción y creci- ∎iento. Fe en borde de grano	Placas tipo Widmanstätten.	Placas tipo Wid∎anstātten. Segregación de Fe.	Placas tipo Widmanstātten y agujas.			

Puede observarse que los materiales con menor contenido de impurezas, Zr-1, Zr-2, Zr-4 y Zr-5, sufren una transformación masiva, independientemente de la velocidad de enfriamiento. Todos ellos presentan un campo bifásico menor que 60K. En las micrografías de las figuras 21 a y b se observan bordes masivos que atraviesan los viejos bordes  $\beta$  y en las figuras 21 c y d, los mismos materiales pulidos, se puede apreciar que han crecido grandes granos  $\alpha$ . Se ven hidruros y algunas maclas.

Las principales impurezas de Zr-6 son O y Fe. Este material, luego de ser enfriado lentamente (Fig.22a), presenta algunos granos grandes; en la probeta pulida (Fig.22b), se observan algunos granos equiaxiados y muchos precipitados. El material templado (Fig.22c), presenta placas y muchos precipitados. Zr-3 (Fig.23), rico en Sn, Fe, Cu y Cr, presenta placas Widmanstätten, con segregación en borde de grano, más finas en el material templado con rotura. Zr-7 (Fig.24), con Fe, Al y algo de Si, presenta una estructura de granos α desarrollados en el material enfriado lentamente y placas tipo Widmanstätten luego de ser templado con rotura. Por su contenido de Fe, ninguno de estos materiales tiene campo monofásico por debajo del solvus ß.

El material enfriado lentamente fue observado en el MEB con EDAX adosado. En Zr-4 y Zr-5 sólo se detectó la presencia de Zr; Zr-2 y Zr-7 presentaban precipitados ricos en Fe; en Zr-3, se determinó Fe tanto en la matriz como en precipitados.

Si bien el circonio se comporta en forma similar al titanio en cuanto a la morfología de la transformación  $\beta/\alpha$ , resulta más sensible al contenido de impurezas. En particular, esto puede



Figura 21a. Zr-2, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,1 K/seg. Granos de α masiva cruzando bordes de viejos granos β. M-14229. 200X.



Figura 21b. Zr-4, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,1 K/seg. Repulido. Granos grandes de a masiva. M-14638. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 21c. Zr-4, 2 hs a 1273 K, enfriado a 3 K/seg. Granos de α masiva cruzando bordes de viejos granos β. M-14623. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 21d. Zr-1, 2 hs a 1273 K, enfriado a 300 K/seg. Repulido. Granos grandes de α masiva, con bordes curvos, rectos y aserrados. Maclas. M-14644. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.

÷.



Figura 22a. Zr-6, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,1 K/seg. Repulido. Granos α irregulares. Precipitados. M-15738. 200X. Ampliado 50% para la reproducción.





Figura 23a. Zr-3, 2 hs a 1273 K, enfriado a 0,1 K/seg. Repulido. Placas delgadas a Wîdmanstätten y precipitados. M-14639. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 23b. Zr-3, 2 hs a 1273 K, enfriado a 3 K/seg. Repulido. Placas delgadas a Widmanstätten y precipitados. M-14639. 100X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 24a. Zr-7, 2 hs a 1273 K, Enfriado a 0,1 K/seg. Repulido. Placas y granos a de forma irregular. Precipitados. M-14650. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 24b. Zr-7, 2 hs a 1273 K, enfriado a 300 K/seg. Repulido. Placas tipo Widmanstätten y precipitados. M-14648. 200X. Ampliado 50% para la reproducción.

deberse a que el sistema Zr-Fe [36] no presenta solubilidad retrógrada para soluciones diluidas de Fe como el sistema Ti-Fe [33] y su campo a(Zr) es mucho más angosto.

## 3.2.2.2. TRATAMIENTO A 923 K

Todo el material sometido al tratamiento a 1273 K y enfriado lentamente fue recocido durante 1440 horas a 923 K, para observar la evolución de la estructura y la posible aparición de precipitados o de gradientes de composición.

En Zr-1, Zr-4 y Zr-5 el grano creció mucho; por ejemplo, en Zr-4 (Fig.25) sólo se observan dos granos y en Zr-5 (Fig.26), el grano creció un poco menos y se observan pequeñísimos precipitados de Fe en borde de grano. Si bien el grano también se desarrolló considerablemente en Zr-2 (Fig.27), los precipitados de Fe que se formaron son más grandes y el tamaño de grano menor y menos uniforme que en el material más puro. Zr-7 presenta granos equiaxiados pero más pequeños que en los materiales de más alta pureza. Zr-3 (Fig.28a), el de mayor contenido de impurezas, evoluciono de una manera totalmente diferente: las placas que se formaron luego de los tratamientos térmicos a 1273 K crecieron; se observa una estructura de tipo Widmanstätten, en la cual el Fe migró hacia los bordes de grano, como lo muestra el barrido tomado con la microsonda electrónica. En el MEB (Fig.28b), se observa gran cantidad de precipitados de Fe en los bordes de las placas.



Figura 25. Zr-4, 1440 hs a 923 K, enfriado a 3 K/seg. Grandes granos a. Bicristal. M-15605. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 26. Zr-5, 1440 hs a 923 K, enfriado a 3 K/seg. Grandes granos α. Hidruros. Bordes de grano rectos y curvos. M-15603. 50%. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 27. Zr-2, 1440 hs a 923 K, enfriado a 3 K/seg. Grandes granos  $\alpha$ , más pequeños que en Zr-4 y Zr-5. Precipitados ricos en Fe en borde de grano. M-15601. 50X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 28a. Zr-3, 1440 hs a 923 K, enfriado a 3 K/seg. Placas gruesas α Widmanstätten con segregación de Fe en borde de placa. M-15599. 50%. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 28b. Zr-3, idem 28a. Precipitados de Fe en los bordes de placa. MEB-4839/2. 640%. Ampliado 50% para la reproducción.

## 3.2.3. ANALISIS DE ESTRUCTURA POR DIFRACCION DE RAYOS X

La estructura cristalográfica de las diferentes muestras de circonio fue analizada por difracción de rayos X luego del tratamiento térmico a 923 K. Siempre se encontró una estructura hexagonal compacta (hc); el parámetro varia ligeramente de un material a otro, pero manteniéndose en buen acuerdo con el reportado por Arias y Abriata [36], a=0,3232 nm, c=0,5147 nm, c/a=1,593.

#### 4. TRANSFORMACIONES DE FASE EN EL SISTEMA CIRCONIO TITANIO

En estudio del sistema Zr-Ti se buscó entender el el comportamiento de algunos puntos significativos del diagrama. Se eligió hacer una investigación detallada del punto congruente y algunas experiencias en las zonas ricas en Zr y en Ti. Para ello se utilizaron tres aleaciones Zr-50%Ti y aleaciones Zr-30%Ti, Zr-40%Ti y Zr-70%Ti (siempre en composición atómica), todas preparadas en el CAB a partir de Zr y Ti de diferentes purezas, y dos aleaciones Zr-50%Ti suministradas por Herzig y por Debuigne (aleación TiZr1 en [43]). La composición química de estos materiales está descripta en las tablas 2 y 3. Todas las curvas de resistividad se presentan en el Apéndice 3.

El capítulo está dividido en cuatro secciones: en las 4.1 y 4.2 nos ocupamos de las aleaciones con bajo contenido de O y N y en 4.3 y 4.4 describimos el comportamiento del Zr-50%Ti B, contaminado con aire.

## 4.1. DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION a/B

En experiencias efectuadas a distintas velocidades y en un vacío mejor que 0,1 mPa, se determinaron los puntos de comienzo y finalización de la transformación y las temperaturas a las cuales la velocidad de transformación es máxima, durante el calentamiento y el enfriamiento, midiendo la variación de la resistividad eléctrica del material en función de la temperatura.

La Tabla 10 resume los resultados obtenidos con los materiales de bajo contenido de gases. La temperatura  $\alpha/\alpha+\beta$  es de (864±2)K para las aleaciones más puras, A y D, y un poco menor

## TABLA 10

## TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION a/8 EN ALEACIONES DEL SISTEMA Zr-Ti

							_
Naterial	Máxima tasa de transformación α/β [K] β/α		Temperati	RB/Ra			
			a∕a+β	a+β/β	₿/a+β	a+β∕a	
Zr-50%TiA#	913	833	863	921	863	818	0,875
2r-50%TiC^	901	826	856	916	851	806	0,885
Zr-50%TiD <b>‡</b>	896	841	865	909	866	814	0,870
Zr-50%TiD^	905	831	865	913	856	814	0,871
2r-50%TiE^	881	831	833	920	871	791	0,870
2r-30%Ti 🕇	961	901	880	975	927	845	0,858
2r-40%Ti 🕇	891	841	874	904	874	824	0,860
2r-70%Ti 🛊	961	941	850	995	961	816	0,905

TECNICA: VARIACION DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA

Temperaturas determinadas por medición de la resistividad eléctrica vs

temperatura en un vacío mejor que 0,1 mPa. Velocidad de los ensayos:

t 0,035 K/seg ^ 0,050 K/seg

Error de las determinaciones: ±2 K

para las C y E. La temperatura aceptada por Murray en su revisión [3] es 808 K, determinada por Farrar y Adler [42]. Etchessahar y Debuigne [43] y Argent y coautores [44,45] reportan 880K. Si bien durante el calentamiento, A, C y D presentan un campo de dos fases de unos 50K, similar al de los materiales puros con transformaciones alotrópicas, al enfriar aparece una característica diferente: la transformación  $\beta/\alpha+\beta$  comienza a una temperatura igual o menor que T( $\alpha/\alpha+\beta$ ), siempre inferior a T( $\alpha+\beta/\beta$ ) (ver curvas en Apéndice 3); la extensión del campo de dos fases se mantiene en ambos casos. Esta histéresis sugiere la posibilidad de retener metaestablemente la fase  $\beta$ .

La aleación Zr-50%Ti E, que también fue utilizada por Etchessahar y Debuigne [43], tiene un contenido de impurezas mayor que las otras tres aleaciones, fundamentalmente 0,14% atómico de Fe.  $\alpha/\alpha+\beta$  comienza a menor temperatura, 833K y el campo bifásico se extiende por unos 90K. La derivada muestra una discontinuidad en la velocidad de transformación a 843K, posiblemente debida a la disolución de precipitados, para luego alcanzar el máximo a 881K. T( $\beta/\alpha+\beta$ ), 871K, es menor que T( $\alpha+\beta/\beta$ ) 920K pero mayor que T( $\alpha/\alpha+\beta$ ), a diferencia de lo encontrado en A, C y D. El campo de dos fases es aproximadamente igual durante el calentamiento y el enfriamiento, y más ancho que en A, C y D.

Las temperaturas de transformación de A, C y E también fueron medidas con un calorímetro diferencial de barrido, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad de Münster, República Federal de Alemania. En la Tabla 11 se dan las temperaturas de comienzo y finalización de la transformación y

## TABLA 11

## TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION a/B EN ALEACIONES DEL SISTEMA Zr-Ti

Matorial	Máxim	o [K]	Temperatura de transformación[K]				
naterial	a/ß	ß/a	a/a+9	a+\$/\$	β/a+β	a+ß/a	
Zr-50%TiA <b>‡</b>	910	B35	888	923	850	816	
Zr-50XTiC#	903	829	877	916	843	818	
Zr-50XTiC^	90B	800	873	923	818	778	
2r-50%TiE‡	906	839	865	917	875	808	
Ir-50%TiE^	908	-	880	908	-	-	

TECNICA: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Temperaturas determinadas en un calorímetro diferencial de barrido,

en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad de Münster

\$ 0,05 K/seg ^ 0,50 K/seg

Error de las determinaciones: ±2 K

las del máximo durante el calentamiento y el enfriamiento, todas determinadas automáticamente por el sistema programable. Al comparar las tablas 10 y 11, se observa que las temperaturas del máximo y de fin de la transformación medidas por ambas técnicas coinciden; sin embargo, el valor  $T(a/a+\beta)$  determinado por el calorímetro automático es mayor que el que se midió por resisti-Las técnicas calorimétricas buscan medir la entalpía vidad. de transformación representada por el área bajo el pico (Fig.29, medida en IMUM). Las contribuciones a ésta son realmente significativas a partir de las temperaturas presentadas en la Tabla 11. Pero si aplicamos a las curvas de calorimetría el mismo criterio que a las de resistividad, debemos decir que la transformación ocurre a aquélla temperatura a la cual la curva flujo de calor vs temperatura pasa por un mínimo, por ejemplo, 858K para la aleación Zr-50%Ti C, que coincide con la determinada por resistividad en nuestro laboratorio. Un análisis similar de la curva calorimétrica de Zr-50%Ti E permite determinar un cambio de pendiente a una temperatura de alrededor de 835K y otro fenómeno, tal vez la disolución de precipitados, a 855K. Lamentablemente no disponemos de la curva calorimétrica completa para la aleación Zr-50%Ti A.

Las aleaciones Zr-30%Ti y Zr-70%Ti, Tabla 10 y Apéndice 3, presentan un campo de dos fases más extenso que las equiatómicas, y el mismo fenómeno de histéresis. La temperatura  $a/a+\beta$  determinada para Zr-70%Ti es un poco baja y su campo bifásico extenso, posiblemente debido al alto contenido de oxígeno de ese material. La temperatura  $a/a+\beta$  de la aleación Zr-40%Ti, 874K, es intermedia



Figura 29. Curva calorimétrica de Zr-50XTi C, medida en el IMUM. Ciclo de calentamiento. entre las de Zr-30%Ti y Zr-50%Ti y su campo de dos fases muy pequeño.

El cociente entre la resistividad mínima de la fase  $\beta$  y la resistividad máxima de la fase  $\alpha$  (Tabla 10) tiene un valor intermedio entre los del Zr y del Ti puros y depende de la composición de cada aleación.

## 4.2. ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN Zr-Ti

La morfología de la transformación ß/a en el sistema Zr-Ti estudió mediante recocidos de 24 horas desde temperatura SP ambiente a 973K (Zr-40%Ti y Zr-50%Ti), 1073K y 1273K (fase ß). seguidos de enfriamiento en horno o templados. La evolución de la transformación  $\alpha/\alpha+\beta/\alpha$  se investigó mediante recocidos desde temperatura ambiente de 24 horas a 973K (Zr-30%Ti y Zr-70%Ti) y a 873K (Zr-40%Ti y Zr-50%Ti), seguidos de enfriamiento en horno y también recocidos de 1440 horas a 888K seguidos de templado (Zr-40% Ti y Zr-50% Ti A y C). La reacción  $\beta/a+\beta/a$  se estudió en las aleaciones Zr-30%Ti y Zr-70%Ti recociendo durante 1440 horas a 923K muestras previamente estabilizadas en β durante dos horas. Además, todas las aleaciones sufrieron tratamientos de 1800 horas a 773K desde temperatura ambiente para seguir la evolución de  $\alpha$ (ver Tabla 5). En todos los casos, el material de partida había sido estabilizado en β y enfriado en horno. La preparación del previo al tratamiento térmico ha sido descripta en material la Sección 2.5.3.3. Todo el material fue observado por microscopía óptica y electrónica de barrido, su estructura cristalográfica fue determinada por difractometría de rayos X y algunas muestras

# TABLA 12

# ESTRUCTURA METALOGRAFICA DE LAS ALEACIONES LUEGO DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS

Aleación	Tratamiento térmico								
	24hs Ø 3K/seg	24hs β 0,1K/s	24hs a∕a+β/a	1440hs a/a+β/a	1440hs β/a+β/a	1800hs a			
Zr-50%TiA	a plumoso.Alo triomorfos en bg. hc.	a Widm en bg y grano β,trián- gulos equil.hc	Pequeños ppdos a+finas agujas Wid <b>a.</b> hc.	Placas Widm Is maclas, agujas finas. hc.		Agujas Wida en grosadas (coar sened). hc.			
Zr-50%TiB	α en bg β.Pla cas negras α finas.α+β+w.	Grano β grande Ppdos α en bg y granos.α+β+w	Ppdos y placas pequeñas α en grano β. α+β+w	Inicial a+β+wi Placas negrasa Subestr. a+β	Placas αnormal en bg y granoβ Subestr. α+β.	Inicial a+β+wi Ppdos a finos en grβ.a+β+weq			
Zr-50%TiC	α pequeño en bg y β trans- formada. hc.	Placas Widm en bg y gr. Trián gulos. hc.	Peq. ppdos a + finas agujas a Widm. hc.	Cadenas ppdosa en bg y granoß +Widm.fina.hc.		En bg y granoβ ∎uchos ppdos a pequeños. hc.			
Zr-50%TiD		Placas Widm.en bg y grano β. Triángulos.hc.	Alotriomorfosa +finas agujas Widm. hc.			Agujas Widm.en grosadas (coar sened). hc.			
Zr-50%TiE	α pequeño en bg y β trans- formada. hc.	Placas Widø.en bg y grano β. Triángulos.hc.	Peq. ppdos α + finas agujas α Widm. hc.			Agujas Wid <b>a.</b> en grosadas (coar sened). hc.			
Zr-40%Ti		Placas Widm[+a alotriomorfosa +ppdos. hc.	Placasa degene +ppdos+placas Widm.finas.hc.	Gruesas placas Widm + estr.fi na entre pl.hc		Finas agujas Widm. hc.			
Zr-30%Ti	Widm.plumosa‡ tamaño.3 dir. preferenc.hc.	Placas Widœ.∥, tejido.3 direc pref.≻rel. hc.	aWidm sobre bg +tejido en gra no. <rel. hc.<="" td=""><td></td><td>Placas αnormal Composición αβ γ nominal, hc.</td><td>Coalescencia placas Widm.hc Tejido grueso.</td></rel.>		Placas αnormal Composición αβ γ nominal, hc.	Coalescencia placas Widm.hc Tejido grueso.			
2r-70%Ti	Widm.fina.ɑen bg+triångulos en grano. hc.	aWidm.pref.en bg+triångulos+ estrellas.hc.	Paquetes+teji- do a₩idm.Trián gulos. hc.		Estructura œuy fina. hc.	Coalescencia placas ¥idm.+ triángulos.hc.			

El detalle de los tratamientos térmicos se presenta en Tabla 5.

## TABLA 13

# ESTRUCTURA Y PARAMETRO DE RED DE ALEACIONES Zr-50ZTI

Material	Tratamiento	Estructura	Parámetro de red			
	térmico		a [n <b>m</b> ]	c [nø]	c/a	
Zr-50TiA	2 hs Ø	hc	0,311	0,491	1,579	
Zr-50TiA	1440 hs 888 K	hc	0,311	0,495	1,591	
Zr-50TiA	1800 hs 773 K	hc	0,310	0,491	1,583	
Zr-50TiC	2 hs Ø	hc	0,311	0,491	1,579	
Zr-50TiC	1440 hs 898 K	hc	0,310	0,490	1,585	
Zr-50TiC	1800 hs 773 K	hc	0,310	0,492	1,587	
Zr-50TiD	2 hs ß	hc	0,310	0,491	1,579	
Zr-50TiD	1900 hs 773 K	hc	0,310	0,492	1,583	
Zr-50TiE	2 hs 873 K	hc	0,310	0,490	1,581	
Zr-50TiE	2 hs β	hc	0,311	0,491	1,579	
2r-50TiE	1800 hs 773 K	hc	0,311	0,493	1,585	
Zr-50Ti	Ley de Végard	hc	0,309	0,492	0,592	

Parámetros de red determinados por difractometría de Rayos X,

usando un difractómetro Phillips.

Error estimado en los parámetros: ±0,5%.

fueron analizadas en la microsonda electrónica. Los resultados han sido reunidos en las tablas 12, 13 y 14.

## 4.2.1. ALEACION EQUIATOMICA

#### 4.2.1.1. TRATAMIENTOS EN β

Después de los tratamientos térmicos de 24 horas en  $\beta$ , la aleación equiatómica presenta microestructura acicular cuyas características dependen de la temperatura del recocido y de 1a velocidad de enfriamiento (Tabla 12). Los tratamientos a 1273K dieron origen a placas a Widmanstätten crecidas desde los bordes de los viejos granos β (Fig.30a).El Zr-50%Ti A tratado a 1073K durante 24 horas y templado presenta  $\alpha$  con aspecto plumoso ("feather-like") y algunos "alotriomorfos" de a [13] desde los cuales crecieron pequeñas placas Widmanstätten en direcciones preferenciales. En cambio, el Zr-50%Ti C con idéntico tratamiento muestra que la fase  $\alpha$  ha crecido en forma de precipitados muy finos en los bordes y en el seno de los granos  $\beta$ . La  $\beta$  restante transformó a menor temperatura en aqujas Widmanstätten con muv poco relieve. Algo similar ocurrió con el Zr-50%Ti E, cuya morfología es muy parecida a la de Zr-50%Ti C.

El material enfriado lentamente desde 1073K presenta en cambio placas Widmanstätten crecidas desde los bordes de los granos ß, algunas alargadas y otras formando triángulos equiláteros (Fig.30b). En el microscopio electrónico de barrido se pudo apreciar que la muestra de Zr-50%Ti C con este tratamiento es la que adquirió mayor relieve durante toda esta serie de experiencias (Fig.31).



Figura 30a, Zr-50%Ti E. 2 hs a 1273 K, cnfriado a 0,1 K/seg. Placas α Midmanstätten dentro de los viejos granos β. M-15730. 200%.

The state



Figura 30b. Zr-50%Ti E, 24 hs a 1073 K, enfriado a 0,1 K/seg. a Widmanstätten fina dentro de viejos granos  $\beta$ . M-15728. 500%.



Figura 31. Zr-50%Ti C, 24 hs a 1073 K, enfriado a 0,1 K/seg. Placas muy finas de a Widmanstätten. Precipitados en bordes de placas. MEB-4838/1. 2560%.

El material enfriado lentamente desde 973K tiene un aspecto similar al anterior, con placas  $\alpha$  Widmanstätten que crecen hacia el interior de los viejos granos  $\beta$  desde alotriomorfos en borde de grano, placas nucleadas en el seno de los granos, y algunos precipitados. Inversamente a lo observado antes, en este caso las muestras que presentan mayor relieve son las de Zr-50%TiA y Zr-50%TiE.

En la microsonda electrónica, se determinó que la distribución de Zr y de Ti en las muestras es homogénea y se encontró Fe en pequeñas cantidades, distribuido en toda la matriz. Todo este material tiene estructura hc, cuyos parámetros de red, a=0,311 nm, c=0,491 nm, c/a=1,578, Tabla 13, difieren levemente de lo predicho por la ley de Végard. En ninguna de estas aleaciones se pudo retener la fase  $\beta$  de alta temperatura ni se detectó la presencia de w.

## 4.2.1.2. TRATAMIENTOS EN $(a+\beta)$

Con muestras de aleaciones equiatómicas previamente estabilizadas en  $\beta$  y enfriadas en horno, se efectuaron dos tratamientos distintos en  $\alpha+\beta$ : un recocido de 24 horas a 873K y enfriado en horno y un recocido de 1440 horas a 888K y templado. La tabla 12 resume las morfologías encontradas.

Después del tratamiento de corta duración a 873K, se puede observar en Zr-50%Ti A, C y E que en el seno de los viejos granos  $\beta$  hay pequeños precipitados a que seguramente aparecieron durante el recocido. La  $\beta$  que estaba en equilibrio con ellos transformó durante el enfriamiento en finas agujas Widmanstätten con muy



Figura 32. Zr-50%Ti E. 24 hs a 873K, enfriado a 0,1 K/seg. α Widmanstätten muy fina dentro de viejos granos β.
Cadenas de precipitados. Desarrollo preferencial según la orientación.
M-15877. 600%.

the



Figura 33. Zr-50%Ti A. 1440 hs a 888K, enfriado a 3 K/seg. Placas  $\alpha$  macladas en una matriz muy fina ( $\beta$  transformada) M-15977. 500%.



Figura 34. Zr-50%Ti C. 1440 hs a 888K, enfriada a 3 K/seg. Precipitados α en borde e interior de viejos granos β. Matriz β transformada. M-15978. 100%.

poco relieve (Fig.32). En Zr-50%Ti D ocurrió algo similar, pero en lugar de observarse pequeños precipitados de α se observan "alotriomorfos" alargados [13] o α segmentada, desde los cuales crecieron placas Widmanstätten a partir de la β durante el enfriamiento.

La difractometría de rayos X de estas muestras permitió determinar una estructura hc cuyos parámetros son a=0,310nm, c=0,491nm y c/a=1,579, tablas 13. En la microsonda electrónica, se encontró distribución homogénea de Ti y Zr y bajos tenores de Fe.

El tratamiento de larga duración en a+ß desde temperatura ambiente dio origen a dos estructuras diferentes en Zr-50%Ti A y C respectivamente. En el primero, figura 33, se distinguen tres morfologías: placas grandes, segmentadas o macladas, otras placas paralelas entre dos de las más grandes, y unas terceras más pequeñas que han crecido sobre las caras de las segundas. Posiblemente los primeros dos tipos de placas se desarrollaron durante la permanencia a alta temperatura, y la estructura más fina apareció durante el templado, cuando la β que se hallaba en equilibrio con  $\alpha$ , transformó. Zr-50%Ti C, figura 34, en cambio muestra que en los bordes de grano  $\beta$  ha nucleado  $\alpha$ , que también aparece en el seno de los granos como finos precipitados oue tienden a formar cadenas. La porción que estuvo en ß durante el tratamiento térmico dio origen a una subestructura de placas Widmanstätten muy finas dentro de los granos. Por difractometría de rayos X se determinó en ambas una estructura hc con parámetros de red diferentes en las dos muestras, ver Tabla 13.

## 4.2.1.3. TRATAMIENTOS EN a

Las cuatro muestras de aleaciones Zr-50%Ti de diferente pureza, tratadas en  $\beta$  y enfriadas en horno, fueron subsecuentemente envejecidas en a durante 1800 horas a 773K.

En las aleaciones A, figura 35, D y E se observa una estructura acicular levemente engrosada ("coarsened") durante el tratamiento creciendo básicamente a partir de los bordes de los viejos granos  $\beta$ , tabla 12. La muestra C en cambio muestra cadenas de precipitados pequeños en el seno y los bordes de los viejos granos  $\beta$ , similar a lo observado en el material recocido a 888K. Los diagramas de difracción de rayos X muestran estructura hc cuya relación c/a es mayor que la encontrada luego de los tratamientos en  $\beta$  (Tabla 13) y los picos en los diagramas son muy delgados.

# 4.2.2. TRANSFORMACIONES DE FASE EN Zr-30%Ti, Zr-40%Ti, Zr-70%Ti4.2.2.1. TRATAMIENTOS EN β

Se hicieron dos tratamientos de 24 horas en β, seguidos de templado y de enfriamiento lento en horno. Se pudo comprobar que la morfología obtenida después de estos tratamientos térmicos depende de la velocidad de enfriamiento como en el caso de la aleación equiatómica, tabla 12.

En el Zr-30%Ti templado desde 1073K se puede observar una estructura Widmanstätten "plumosa" (feather-like) de distinto tamaño que ha crecido siguiendo dos o tres orientaciones preferenciales dentro de cada viejo grano β, pero no especialmente sobre los bordes de grano. El Zr-70%Ti, figura 36a, presenta una

## TABLA 14

# ESTRUCTURA Y PARAMETRO DE RED DE ALEACIONES Zr-Ti

Natoria]	Tratamiento	Fetrurtura	Parámetro de red			
NBCE) 181	térmico		a [nm]	c [nm]	c/a	
Zr-30Ti	1800 hs 773 K	hc	0,316	0,503	1,590	
2r-30Ti	1440 hs 923 K	hc	0,317	0,504	1,590	
Zr-30Ti	2 hs β	hc	0,316	0,503	1,592	
2r-30Ti	Ley de Végard	hc	0,3146	0,501	1,593	
Zr-40Ti	2 hsβ	hc	0,313	0,496	1,585	
Zr-40Ti	2 hs 873 K	hc	0,313	0,494	1,578	
Zr-40Ti	1440 hs 888 K	hc	0,313	0,497	1,588	
Zr-40Ti	Ley de Végard	hc	0,3118	0,4964	1,592	
Zr-70Ti	1800 hs 773 K	hc	0,298	0,471	1,581	
2r-70Ti	1440 hs 923 K	hc	0,302	0,480	1,590	
Zr-70Ti	2 hs β	hc	0,303	0,477	1,574	
Zr-70Ti	Ley de Végard	hc	0,303	0 <b>,48</b> 25	1,592	

Parámetros de red determinados por difractometría de Rayos X,

usando un difractómetro Phillips.

Error estimado en los parámetros: ±0,5%.

estructura similar pero un poco más fina y con precipitación de α sobre los bordes de grano β. El microscopio electrónico de barrido permitió observar que muchas placas están dispuestas formando triángulos equiláteros.

enfriamiento lento en horno desde 1073K dio origen E 1 en Zr-30%Ti a placas Widmanstätten paralelas, bastante desarrolladas y formando paquetes dispuestos en forma de tejido ("basket No se observa precipitación preferencial de  $\alpha$  en weave"). 105 bordes de grano ß, pero sí que las orientaciones de las placas varían entre los distintos granos. La muestra de Zr-70%Ti, figura 36b, presenta placas Widmanstätten paralelas que crecen a partir de los bordes de grano ß, con diferente espaciado en los distintos granos. Otras placas han nucleado en el seno de aquéllos, con la morfología que Aaronson y coautores [13] describen como "estrellas de placas Widmanstätten". El Zr-40%Ti, figura 37, también presenta una estructura de placas paralelas con distintas orientaciones, algunos alotriomorfos de a y precipitados. En este caso tampoco hubo precipitación preferencial de  $\alpha$  en los bordes de los granos β y las direcciones de las placas varían entre los diferentes granos. Las muestras que sufrieron este tratamiento 500 las que presentan mayor relieve al microscopio electrónico de barrido.

El Zr-40%.Ti recocido durante 24 horas a 973K y enfriado en horno tiene una estructura similar a la encontrada luego del tratamiento térmico a 1073K, pero un poco más gruesa. Siempre las direcciones preferenciales de las placas forman ángulos de 60°.

El análisis por difracción de rayos X determinó estructura



Figura 35. Zr-50%Ti A, 1800 hs a 773K, enfriado a 3 K/seg. a Widmanstätten engrosada. M-15577. 50%. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 36a. 2r-70%Ti, 24 hs a 1073 K, enfriado a 3 K/seg. α Widmanstätten muy fina dentro de viejos granos β. precipitados. M-15707. 500%. Ampliado 50% para la reproducción.

1º



Figura 36b. Zr-70%Ti, 24 hs a 1073 K, enfriado a 0,1 K/seg. Placas paralelas a Widmanstätten creciendo desde los bordes de viejos granos  $\beta$ . Estrellas Widmanstätten en seno viejos granos  $\beta$ . M-15705. 500X. Ampliado 50% para la reproducción.

hc con parámetros de red levemente diferentes de lo predicho por la ley de Végard (ver Tabla 14). No se pudo retener la fase de alta temperatura en estas aleaciones.

## 4.2.2.2. TRATAMIENTOS EN a+B

Se realizaron varios tratamientos a temperaturas correspondientes al campo  $\alpha+\beta$ . En las aleaciones Zr-30%Ti y Zr-70%Ti, dos tratamientos, uno de 24 horas a 973K desde temperatura ambiente y sobre material que había sido previamente recocido en  $\beta$ y enfriado en horno, el otro de 1440 horas a 923K después de una estabilización de dos horas en  $\beta$  (1273K), para estudiar el equilibrio de las dos fases. En Zr-40%Ti se hizo algo similar pero a temperaturas menores, 24 horas a 873K y 1440 horas a 888K, desde temperatura ambiente y sobre material previamente recocido en  $\beta$  y enfriado en horno. Después de los recocidos de larga duración se hizo un templado, mientras que después de los recocidos cortos se enfrió en horno.

En Zr-30%Ti tratado a 973K, figura 38, se observan precipitados alargados y brillantes sobre los bordes de los viejos granos  $\beta$ , tal vez alotriomorfos de  $\alpha$ , y placas de  $\alpha$  Widmanstätten que han crecido formando paquetes que dibujan un tejido ("basket weave"). El Zr-70%Ti también tiene paquetes de placas Widmanstätten formando un tejido, pero éstas son más pequeñas y tienen más relieve que las de la aleación rica en Zr. Las orientaciones preferenciales de los paquetes es distinta en los diferentes granos  $\beta$ . El MEB muestra que las placas no están tan desarrolladas como en el material tratado en  $\beta$  con idéntico enfriamiento.



Figura 37. Zr-40%Ti, 24hs a 1073 K, enfriado a 0,1 K/seg. Placas a Widmanstätten en orientaciones preferenciales. M-15717. 500X. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 38. Zr-30%Ti, 24 hs a 973 K, enfriado a 0,1 K/seg. Placas  $\alpha$  Widmanstätten con distintas orientaciones en distintos viejos granos  $\beta$ . M-15708. 200%. Ampliado 50% para la reproducción.

E1 Zr-30%Ti estabilizado en ß y recocido durante 1440 horas a 923K, figura 39, tiene la morfología típica de  $\alpha+\beta$ . Los alotriomorfos de α nucleados en borde de grano se han desarrollado y a partir de ellos han crecido placas paralelas de  $\alpha$  hacia el seno de los granos. Otras placas han nucleado en el interior de éstos, siguiendo tres orientaciones preferenciales a 60°. Se barridos cuantitativos con la microsonda electrónica, efectuaron que permitieron definir tres zonas con distinta composición: las placas tienen 74,5% at Zr y 25,5% at Ti, las zonas lisas entre placas, 66,3%atZr y 33,7%at Ti y en la frontera entre placas y zonas lisas, 69,5% at Zr y 30,5% at Ti. Estos resultados permiten inferir que las placas, más ricas en Zr que la composición nominal, estuvieron en a durante el recocido, y el espacio entre placas, más rico en Ti, estuvo en ß y transformó durante el templado. Las mediciones cercanas a los bordes de placa e iguales a la composición nominal indican que después de 1440 horas no se alcanzó el equilibrio bifásico.

El Zr-70%Ti que recibió idéntico tratamiento tiene una estructura Widmanstätten muy fina. Las zonas que estuvieron en las distintas fases durante el tratamiento térmico no se distinguen tan bien como en la aleación rica en Zr. Se observan siempre las tres distintas orientaciones de los paquetes en los diferentes viejos granos  $\beta$ . Se realizó un barrido cuantitativo con microsonda electrónica. Los resultados tienen una dispersión muy grande, que puede deberse a dos causas: o bien la microestructura demasiado fina produce un relieve responsable de errores en las mediciones o no se alcanzó el equilibrio del campo bifásico



Figura 39. Zr-30%Ti. 1440 hs a 923 K, enfriado a 3 K/seg. Placas α en bordes e interior de viejos granos β. Matriz β transformada. M-15592. 200X. Ampliada 50% para la reproducción.



Figura 40. Zr-40%Ti, 1440 hs a 888 K, enfriado a 3 K/seg. Placas a crecidas en bordes e interior de viejos granos  $\beta$ . Matriz  $\beta$  transformada. M-15976. 100%.



Figura 41. Zr-30%Ti, 1800 hs a 773 K, enfriado a 3 K/seg. Placas engrosadas de a Widmanstätten. M-15570. 200%. Ampliado 50% para la reproducción.

durante el tratamiento térmico. Un análisis estadístico de las mediciones permite proponer que las composiciones atómicas de las fases que coexisten son 28%Zr y 72%Ti ( $\alpha$  durante el recocido), 33%Zr y 67%Ti ( $\beta$  durante el recocido) y 30%Zr y 70%Ti, igual a la composición nominal y que indica que no se alcanzó el equilibrio. El volumen que fue  $\alpha$  durante el tratamiento es mayor que el que fue  $\beta$ .

Por difractometría de rayos X se determinó estructura hc, Tabla 14, con picos son anchos y menos intensos que en el caso de los materiales tratados en β.

La aleación Zr-40%Ti tratada durante 24 horas a 873K desde α y enfriada en horno, presenta una morfología diferente de las que hemos descripto hasta ahora: α creció en forma de alotriomorfos y de "placas degeneradas" [13]. También hay algunos precipitados de α. Finalmente, la fase β transformó en placas muy finas de α durante el enfriamiento.

Después del tratamiento de larga duración desde a, figura 40, se encuentra una estructura muy parecida a la del Zr-30%Ti de la figura 39, formada por placas a muy desarrolladas, entre las cuales hay zonas más pequeñas que fueron  $\beta$  y transformaron durante el templado. Se hizo un barrido de Zr y Ti con la microsonda electrónica, y se determinaron zonas con tres composiciones diferentes: 62%Zr y 38%Ti, a durante el tratamiento, 58,5%Zr y 41,5%Ti,  $\beta$  durante el tratamiento y 60%Zr y 40%Ti, composición nominal que indica que no se alcanzó el equilibrio. Las regiones que estuvieron en  $\beta$  son muy pequeñas. Por difracción de rayos X, se determinó estructura hc, con parámetros de red a=0,313nm,

#### 4.2.2.3. TRATAMIENTOS EN a

Las tres aleaciones fueron recocidas durante 1800 horas a 773K desde temperatura ambiente.

En Zr-30%Ti, figura 41, por mecanismos de coalescencia las placas que se habían formado durante el tratamiento térmico anterior se han desarrollado. Los viejos bordes de grano ß están bordeados por placas paralelas generadas desde los alotriomorfos. Dentro de algunos granos se observa que hay una orientación preferencial de placas que crecen a expensas de otras. El aspecto general es de "basket weave". La composición química de esta muestra, medida con la microsonda electrónica, es de 69,5%at Zr y 30,5%at Ti, en buen acuerdo con la composición nominal. Su estructura cristalográfica es hc, con picos de difracción sumamente delgados.

La muestra 2r-70%Ti tratada en  $\alpha$  también muestra una coalescencia de placas Widmanstätten, pero menos desarrolladas que en la aleación rica en 2r. Estas placas están agrupadas en paquetitos que forman triángulos equiláteros cuya orientación varía en los distintos granos  $\beta$  viejos. Su estructura cristalográfica es ho y los parámetros de red están dados en la tabla 14. Las determinaciones cuantitativas con microsonda electrónica muestran una gran dispersión, posiblemente debida al relieve de la probeta (error alto en las mediciones) o a que la muestra era originariamente inhomogénea y durante el recocido prolongado en  $\alpha$ no se homogeneizó por difusión, ya que la temperatura era muy

baja.

4.3. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE OXIGENO Y NITROGENO. Zr-50%Ti B

Para estudiar la influencia del contenido de oxígeno y nitrógeno sobre las temperaturas de transformación  $\alpha/\beta$ la en aleación equiatómica se utilizó la aleación Zr-50%Ti B, contaminada con aire hasta 4,02% at N y 1,20% at O. Se diseño una serie de experiencias de resistividad en las cuales o bien la medición se efectuó sobre material tratado térmicamente o bien se provocó la oxidación del mismo durante la medición. Debido a su alto contenido de intersticiales, esta aleación es muy frágil y no pudo ser laminada. Para resistividad se usaron barritas delgadas, rígidas, preparadas por desbaste, como se explicó en el capítulo 2. La tabla 15 contiene los resultados: las temperaturas a las cuales la velocidad de transformación es máxima y las de comienzo y finalización de la transformación, durante el calentamiento y el enfriamiento.

Las primeras dos experiencias, en material identificado como "barra" en la tabla 15, fueron realizadas a una presión menor que 0,1 mPa, a velocidades muy diferentes: 0,015 K/seg y 0,080 K/seg. Se encuentra que las tres temperaturas determinadas durante el calentamiento,  $T(\alpha/\alpha+\beta)$ , T de máxima velocidad de transformación y  $T(\alpha+\beta/\beta)$  coinciden en este rango de velocidades de calentamiento. Las temperaturas determinadas durante el enfriamiento sí dependen de la velocidad y son menores cuanto mayor es ésta. El campo de dos fases es de 140K al calentar y más angosto (unos 100K) al enfriar (ver curvas en Apéndice 3).
## TABLA 15

## TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION a/B EN Zr-50ZTI B

Material	Máxima tasa de transformación α/β [K] β/α		Temperatura de transformación[K]				R8/Ra
			a/a+ß	a+β/β	₿/a+β	a+β/a	ngr tix
Barra 1‡	941	961	846	986	906	791	0,970
Barra 2^	941	821	846	986	853	753	0,870
Recocido#	933	863	803	983	903	803	0,865
Barra 4#	953	843	840	990	903	780	0,871
Oxígeno 1+	941	831	826	986	883	777	0,875
Oxigeno 20	941	851	831	980	883	788	0,875
Oxigeno 3‡	941	-	836	978	-	-	0,875
Oxígeno 4+	865	771	721	926	801	721	0,873

# TECNICA: VARIACION DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA

Error de las determinaciones: ±2 K

Las experiencias tercera y cuarta fueron realizadas sucesivamente con el mismo material, a igual velocidad de calentamiento y enfriamiento, también en un vacío mejor que 0,1 mPa. La probeta, identificada como "recocida", había sido templada luego un tratamiento de 1800 horas a 773K (ver sección 4.4). Las de curvas de resistividad obtenidas durante estas dos experiencias están en el Apéndice 3. Se observa que, como en las aleaciones A, C y E, la histéresis se mantiene. Sin embargo, el material "recocido" muestra durante el calentamiento un fenómeno que no se había visto en las experiencias previas: alrededor de 590K hay un aumento en dr/dT, que luego disminuye y se anula a 753K, manteniéndose r constante hasta 803K, temperatura a la cual comienza a descender. El comportamiento de la resistividad durante el resto de la experiencia es similar al de las anteriores, y las temperaturas concuerdan.

Al repetir la medición con la misma probeta, Zr-50%Ti B enfriada desde  $\beta$  a 0,035 K/seg, se determinaron curvas similares a las de las experiencias 1 y 2. Cabe destacar que en el análisis de estructura por difracción de rayos X de otra probeta que sufrió el mismo tratamiento térmico a 773K se encontraron las fases a,  $\beta$  y w de equilibrio (Sección 4.4).

Como se trata de un material muy ávido de oxígeno, se decidió estudiar el efecto de la posible incorporación de este elemento durante las experiencias. Con una misma probeta se realizó una serie de cuatro mediciones a una presión del orden de 100 mPa. Para medir la magnitud de la incorporación de gases se colocaron testigos de Zr-50%Ti que fueron analizados luego de dos

experiencias unos, y luego de las cuatro otros. Estos resultados se compararon con los del testigo sin tratamiento. La experiencia "Oxígeno 3" consistió en un calentamiento muy lento, a 0,016 K/seg, para permitir oxidacióde la probeta. Se obtuvo una curva muy similar a las de "Oxígeno 1" y "Oxígeno 2". En cambio, durante la experiencia "Oxígeno 4", sobre material muy oxidado, se observó que la temperatura  $\alpha/\alpha+\beta$ , 721K, disminuyó y que tanto la histéresis, 125K, como la extensión del campo de dos fases, 205K, aumentaron. Las experiencias 3 y 4 demuestran que la mayor incorporación de oxígeno ocurrió mientras el material se mantuvo en β. Los contenidos de gases en los testigos fueron dados en la Tabla 3.

Se debe señalar que

- a. se incorporó selectivamente oxígeno y no nitrógeno: la incorporación total de nitrógeno no superó las 170 ppm atómicas,
- b. durante las primeras dos experiencias, los testigos incorporaron unas 5400 ppm atómicas de oxígeno,
- c. en total incorporaron unas 8300 ppm atómicas de oxígeno.

Tanto en Zr como en Ti, la presencia de oxígeno o de nitrógeno producen un incremento de la temperatura  $a/a+\beta$  y un gran ensanchamiento del campo de dos fases [38,39,40], inversamente a lo encontrado en la aleación.

## 4.4. TRANSFORMACION $\beta/\alpha$ EN Zr-50%Ti B

Ya se ha visto que el contenido de oxígeno y nitrógeno influye en las temperaturas de transformación. Para estudiar los mecanismos de transformación y las condiciones en las que aparece

## TABLA 16

## ESTRUCTURA Y PARAMETRO DE RED DE ALEACIONES Zr-50%Ti B

Naterial	Tratamiento	Fetructura	Parámetro de red		
	térmico		a [n <b>m</b> ]	c [n <b>m</b> ]	c/a
Zr-50TiB	Homogeneiza- ción en β e/lento o templado s/rotura	hc	0,310	0,491	1,580
		CC	0,344		
		W	0,487	0,298	0,614
	1800hs 773K	hc	0,310	0,491	1,580
Zr-50TiB		CC	0,344		
		W	0,485	0,304	0,627
Zr-50TiB	2hs β 1273 K	hc	0,310	0,491	1,580
	1440 hs 923K	cc	0,344		
Zr-50TiB	2hs β 1073 K	hc	0,310	0,494	1,592
	1440 hs 923K	CC	0,347		

Parámetros de red determinados por difractometría de Rayos X,

usando un difractòmetro Phillips.

Error estimado en los parámetros: ±0,5%.

la fase metaestable w se efectuaron tratamientos térmicos de distinta duración en  $\beta$ ,  $\alpha+\beta$  y  $\alpha$  (Tabla 5). Previo a los tratamientos que describiremos, el material había sido estabilizado en  $\beta$  (1073K) y enfriado en horno.

### 4.4.1. TRATAMIENTOS EN B

Estos tratamientos consistieron en una estabilización en ß a 1073K seguida de un templado. Se observa la nucleación de  $\alpha$  en bordes de grano β y la aparición de una morfología similar a las "placas negras" reportadas por Aaronson y otros autores en aleaciones del sistema Ti-Cr [10-13]. Estas placas están dentro de una matriz con algunos precipitados y subestructura más fina. El material enfriado en horno presenta precipitados muy finos еп seno y en los bordes de los viejos granos β. La estructura el cristalográfica, determinada por difractometría de rayos X, resulta ser una mezcla de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y w, Tabla 16. Los parámetros de red de α coinciden con los determinados en las otras aleaciones de Zr-50%Ti. Los parámetros de w, a=0,487nm, c=0,298nm y c/a=0,614, coinciden con los calculados teóricamente para la w ideal que se forma a partir de  $\beta$ :  $a(w)=\sqrt{2}a(\beta)$ ,  $c(w)=\sqrt{3}a(\beta)$  y  $c/a=\frac{1}{3}(3/2)=0,612$  [15,16]. Con  $a(\beta)=0,344$ nm, estos cálculos dan a(w)=4,865nm y c(w)=0,2979nm.

### 4.4.2. TRATAMIENTOS EN $\alpha+\beta$

El campo de dos fases se estudió en varias condiciones diferentes: con recocidos de 72 horas a 973K, templando o enfriando en horno, y con tratamientos prolongados, de 1440 horas a



Figura 42. Zr-50%Ti B, 24 hs a 853 K, enfriado a 3 K/seg. Estructura acicular con precipitados en bordes de placa. MEB-3262/2. 1600%.



Figura 43a. 2r-50%Ti B, 2 hs a 1273 K, 1440 hs a 923 K, enfriado 3 K/seg. Placas  $\alpha$  en bordes e interior de granos  $\beta$ . Matriz  $\beta$  y  $\beta$  transformada. Estructura  $\alpha$ + $\beta$ . M-15598. 200%. Ampliado 50% para la reproducción.

Ye.



Figura 43b. Zr-50%Ti B, idem 43a. Placas α en matriz β y β transformada. MEB-4828/3. 2560%.

923K, desde  $\beta$  y desde temperatura ambiente (estructura de partida,  $\alpha+\beta+w$ ). Las morfologías encontradas en los cuatro casos fueron diferentes.

El material tratado a 973K y templado muestra algunos bordes de grano  $\beta$  curvos, delineados por finos precipitados mientras que el enfriado en horno tiene plaquitas muy finas. Por difracción de rayos X, se encontró una mezcla de las tres fases,  $\alpha$ ,  $\beta$  y w ideal, como en el material tratado en  $\beta$  (Tabla 16). El material tratado a 853K durante 24 horas y enfriado a 3 K/seg, figura 42, tiene una estructura acicular con precipitados en los viejos bordes de grano  $\beta$  y entre las agujas.

cambio, los recocidos de 1440 horas a 923K dieron En origen a estructuras a+ß, con distintas morfologías que dependen del tratamiento previo del material. Así, en la muestra que fue estabilizada en  $\beta$  (1273K) durante dos horas y luego mantenida a 923K, figura 43a, se observa la precipitación de alotriomorfos de  $\alpha$  en borde de grano  $\beta$ , a partir de los cuales crecieron algunas placas hacia el interior. Otras placas han nucleado directamente el seno de los granos β. Las zonas entre placas muestran en precipitados muy finos, figura 43b, tal vez producidos a partir de ß durante el templado. La difractometría de rayos X mostró una estructura α+β (Tabla 16) y no se detectó la presencia de w. Esta morfología, que corresponde a la identificada por Aaronson y otros autores [10-13] como "a normal" fue encontrada también en la aleación Zr-30%Ti con igual tratamiento térmico (Figura 39 en la Sección 4.2.2.2). La temperatura del recocido está cercana a frontera β/α+β para la aleación Zr-50%Ti B y aproximadamente la

en la mitad del campo para la aleación rica en Zr, de allí la diferente concentración de placas α.

material que fue recocido a 1073K y enfriado en horno E1 tenía una estructura α+β+w ideal, como se describió en 4.4.1. Durante el tratamiento de 1440 horas a 923K (Fig.44) se desarrolló una morfología tipo "placas negras" de aspecto muy regular, bordes rectos y con orientaciones preferenciales bien definidas. Algunos bordes de grano β son curvos, hecho que había sido observado en muestras tratadas en ß, y tienen cadenas de precipitados. La zona entre placas tiene una subestructura que puede deberse a precipitados de  $\alpha$  formados durante el templado. La estructura cristalográfica de esta muestra también es a+ß y tampoco se detectó la presencia de w. Nosotros suponemos que las partículas de w que se encontraban en el material previo al tratamiento térmico actuaron como embriones para la nucleación de las "placas negras" de  $\alpha$ , como proponen Unnikrishnan y coautores [12]. En la muestra previamente estabilizada en β, en la cual no había partículas de w, se estudió la nucleación de a a partir de β. En la otra, se estudió la formación de α y β a partir de ellas mismas y de w ideal. Las morfologías notablemente diferentes que se encontraron se deben a los diversos orígenes de cada estructura.

El tratamiento térmico prolongado en el campo  $\alpha+\beta$  ha cancelado la transformación  $\beta/w$ . Esta observación coincide con el diagrama TTT presentado por Hickman [26] para una aleación Ti-20%wtV.

La observación de las micrografías correspondientes permi-



Figura 44. Zr-50%Ti B, 1440 hs a 923 K, desde T ambiente. Enfriado a 3 K/seg. Placas negras  $\alpha$  en matriz  $\beta$  y  $\beta$  transformada. Estructura  $\alpha+\beta$ . M-15594. 200%. Ampliado 50% para la reproducción.



Figura 45. Zr-50%Ti B, 1800 hs a 773 K, enfriado a 3 K/seg. Estructura a + β + w de equilibrio. M-15576. 200%. Ampliado 50% para la reproducción. te deducir que en la muestra tratada a 923K desde temperatura ambiente se produjo mayor cantidad de  $\alpha$  en equilibrio con  $\beta$  que en la otra. Las curvas de resistividad de la sección 4.3. mostraron que esta aleación presenta una histéresis entre las fronteras  $\alpha+\beta/\beta$  y  $\beta/\alpha+\beta$ , de tal manera que el material llevado a 923K desde temperatura ambiente está en el centro de su campo de dos fases, mientras que el llevado a 923K desde  $\beta$  se encuentra muy cerca de la frontera  $\beta/\alpha+\beta$ . La observación metalográfica corrobora las mediciones cinéticas efectuadas por la técnica de resistividad eléctrica.

### 4.4.3. TRATAMIENTOS EN a

La figura 45 es una micrografía de material recocido durante 1800 horas a 773K, como el empleado en la experiencia 3 de resistividad. En los bordes y el interior de los viejos granos ß equiaxiados hay gran cantidad de finos precipitados de  $\alpha$ , algunos formando cadenas. La difractometría de rayos X permitió determinar la presencia de tres fases,  $\alpha$ ,  $\beta$  y w. Los parámetros de la fase w después de este tratamiento, a=0,485 nm, c=0,304 nm, c/a=0,627, Tabla 16, son diferentes de los encontrados antes, indicando que se trata de otra forma de w, la w de equilibrio, que evolucionó a partir de la w ideal preexistente. Efectivamente, c/a es más cercano al propuesto por Hatt y Roberts [20], c/a=0,622, para la w de equilibrio en una aleación Zr-7%atV, envejecida a 473K. El microanálisis cuantitativo de este material muestra que es químicamente homogéneo y que su composición atómica es 47,2% Zr, 48,4% Ti y 4,4% (O+N), ésta por diferencia.

#### 4.5. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Zr-Ti

Para un mejor análisis de las temperaturas de transformación, que resultaron diferentes de las publicadas por otros autores [3,42,43], calculamos el diagrama de equilibrio Zr-Ti utilizando la expresión de la energía libre de las fases a y  $\beta$ , propuesta por Murray en [3], ecuación (3) del Capítulo 1. Para determinar las fronteras  $a/a+\beta$  y  $a+\beta/\beta$  se aplicó la condición de igualdad de las energías libres molares parciales de cada componente en cada fase (ecuaciones 4 y 5):

$$\underline{G}(a, Ti, x(a)) = \underline{G}(\beta, Ti, x(\beta))$$
(8)  
$$\underline{G}(a, Zr, x(a)) = \underline{G}(\beta, Zr, x(\beta))$$
(9)

Se tomó el mismo tipo de dependencia de los parámetros con la temperatura que en [3], de manera que

$$F(\beta,Ti) = O J/g \cdot at$$
(14)

$$F(\beta, Zr) = 0 J/g \cdot at$$
(15)

$$B(\beta) = 3740 \, J/g \cdot at$$
 (16)

$$B(\alpha) = D + Y \cdot T = (14950 - B \cdot T) J/g \cdot at$$
 (17)

$$F(a,Ti) = A + P \cdot T$$
(18)

$$F(a,Zr) = C + Q \cdot T \tag{19}$$

Los coeficientes A, P, C y Q se ajustaron para que a la temperatura de transformación de los elementos puros sea  $G(\alpha,n) = G(\beta,n)$ Esta condición implica que

$$A + P \cdot T(Ti) = 0 y$$
(20)

$$C + Q \cdot T(2r) = 0,$$
 (21)

con T(Ti)=1155K y T(Zr)=1138K. Además, a la temperatura de transformación de la ecuación equiatómica, T(eq)=864K, debe cumplirse que G(a)=G( $\beta$ ), que ( $\delta$ G(a)/ $\delta$ x)x=x(a) = ( $\delta$ G( $\beta$ )/ $\delta$ x)x=x( $\beta$ )

y que  $x(\alpha)=x(\beta)=0,5$ . Esto genera dos ecuaciones más,

 $F(a,Ti) + F(a,Zr) + 0,5 \cdot B(a) = 0,5 \cdot B(\beta)$  (22)

$$-F(a,Ti) + F(a,Zr) = 0$$
 (23)

Reemplazando, se obtienen otras dos ecuaciones en A, P, C y Q:

$$A + P \cdot T(eq) + C + Q \cdot T(eq) = 0,5 \cdot \{B(\beta) - B(\alpha)\}$$
 (24)

$$A + P \cdot T(eq) = C + Q \cdot T(eq)$$
 (25)

Tomando los valores para  $B(\beta)$  y  $B(\alpha)$  dados más arriba, queda un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, cuya solución es

A = 
$$-4260 \text{ J/g} \cdot \text{at}$$
; P = 3,69 J/g $\cdot \text{at} \cdot \text{K}$   
C =  $-4459 \text{ J/g} \cdot \text{at}$ ; Q = 3,92 J/g $\cdot \text{at} \cdot \text{K}$ 

es decir,

$$F(a,Ti) = (-4260 + 3,69 \cdot T) J/g \cdot at$$
(18')  

$$F(a,Zr) = (-4459 + 3,92 \cdot T) J/g \cdot at$$
(19')

De (8) y (7) se deducen dos expresiones para  $T(x(\alpha), x(\beta))$ :  $T=(D \cdot x^2(\alpha)-B \cdot x^2(\beta)+A)/\{(-P+R \cdot \ln[(1-x(\beta))/(1-x(\alpha)]-Y \cdot x^2(\alpha))\}$  (26)  $T=\{D \cdot [1-x(\alpha)]^2 - B \cdot [1-x(\beta)]^2 + C\}/\{-Q+R \cdot \ln[x(\beta)-x(\alpha)]-Y \cdot [1-x(\alpha)]^2\}$ (27) Se reemplazaron los valores de los parámetros determinados anteriormente y se calculó el diagrama de equilibrio que se presenta en la figura 46. La variable independiente fue  $x(\alpha)$ ,  $x(\beta)$  la de ajuste hasta igualar las expresiones (26) y (27). Se forzaron las temperaturas de transformación medidas en este trabajo para las aleaciones Zr-50%Ti A, Zr-40%Ti y Zr-30%Ti. Este diagrama se ajusta a los campos de dos fases determinados en este trabajo por tratamientos térmicos y resistividad en los materiales de más alta pureza y también a los publicados por Blacktop y coautores [44] para aleaciones de este sistema.



I

ŀ

Temperatura (K)

Figura 46. Diagrama de <mark>equilibrio Zr-Ti calculado en 4.5. Se incluyen los resultados experimentales de Blacktop [44] y de este trabajo. Este trabajo. Este trabajo. Este trabajo. Este trabajo. Este trabajo de la compansión de l</mark>

### 5. DISCUSION

En este trabajo se han medido las temperaturas de transformación  $\alpha/\beta/\alpha$  de muestras de Ti, Zr y aleaciones del sistema Zr-Ti, con distintos tenores de impurezas, y se ha estudiado la morfología de la transformación  $\beta/\alpha$ . Discutiremos por separado los resultados obtenidos con los distintos tipos de materiales.

### 5.1. TITANIO Y CIRCONIO

Las temperaturas determinadas por la técnica de resistividad, tablas 6 y 8, muestran la influencia del contenido de impurezas sobre las temperaturas de transformación y la extensión del campo de dos fases. En el caso de Ti y Zr, las muestras de mayor pureza, Ti-1, Zr-1 y Zr-4, transforman a temperaturas muy cercanas a las aceptadas en la revisión de los diagramas: 1155K y 1136K respectivamente [3,33,36] y sus campos de dos fases se extienden por unos 50K. A medida que la pureza de los materiales disminuye, la temperatura  $\alpha/\alpha+\beta$  varía y la extensión del campo de dos fases aumenta. Este comportamiento se puede entender si se analizan las zonas ricas en Ti o Zr de los diagramas de equilibrio de éstos con las distintas impurezas: O y Fe en todos y además Ca y Al en Ti-4, Sn y Si en Ti-5, Cr y Sn en Zr-3 y Zr-7, Tabla 2. La transformación eutectoide en los diagramas Ti-Fe y Zr-Fe, figuras 6 y 7, [33,36], explica la menor  $T(\alpha/\alpha+\beta)$  de Ti-2, Ti-3 y Zr-2. En los otros materiales, las distintas impurezas metálicas suben el solvus a por encima de lo predicho por los diagramas Ti-Fe y Zr-Fe. Por otro lado, la transformación peritectoide de los diagramas Ti-O y Zr-O implica un aumento de las

temperaturas de transformación y de la extensión del campo de dos fases en Zr-5 y Zr-6. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento también influyen en las temperaturas de transformación, siendo mayor el efecto cuanto mayor es el contenido de impurezas (comparar Ti-2 y Ti-3 en la Tabla 6).

Otros investigadores midieron las temperaturas de transformación de Ti: Etchessahar, Auffredic y Debuigne por dilatometría en Ti van Arkel T( $\alpha/\alpha+\beta$ ) 1155K y campo de dos fases de 30K [60] y Harmelin y Lehr por análisis térmico diferencial (DTA) a 0,08 K/seg, 1145K y campo de dos fases de 23K para Ti van Arkel y 1138 K y campo de dos fases de 45K para Ti Kroll [61]. Estos autores también midieron por DTA las temperaturas de transformación en Zr Kroll:  $T(\alpha/\alpha+\beta)=1141K$  y campo de dos fases de 48K. Todos estos valores concuerdan con los del presente trabajo, teniendo en cuenta los tenores de impurezas. La curva de dilatometría publicada por Etchessahar, Auffredic y Debuigne, figura 1 en [60], muestra una zona inestable antes de que se desencadene transformación e histéresis de unos 50K entre  $T(\alpha+\beta/\beta)$  y T la  $(\beta/\alpha+\beta)$ , que no se ve en las curvas de resistividad. Aclaran que, entre ciclos, las dilataciones y contracciones varian mucho.

### 5.2. MORFOLOGIA DE LA TRANSFORMACION $\beta/\alpha$ EN TITANIO Y CIRCONIO

El estudio de la morfología de la transformación  $\beta/\alpha$ muestra que también está muy ligada a la extensión del campo bifásico: Ti-1, Ti-2, Zr-1, Zr-2, Zr-4 y Zr-5 sufren una transformación masiva, independientemente de la velocidad de enfriamiento, Tablas 7 y 9 y micrografías correspondientes. Cuanto

mayor es el contenido de impurezas y en consecuencia mayor la concentración de posibles centros nucleadores, Ti-4, Ti-5, Zr-3 y Zr-7, no se observa masiva. Ti-3 y Zr-5, con campo bifásico intermedio, el mecanismo de transformación depende de la velocidad de enfriamiento. Si ésta es lenta, aparecen sólo granos masivos, pero si es más rápida se observa la competencia de una estructura de placas. Como se explicó antes, la transformación se ve favorecida por la existencia de un campo de masiva dos fases angosto y una To casi paralela al eje de la composición [4]. Este es el caso del Ti-Fe, ya que a concentraciones menores que 460 ppm atómicas, el Fe presenta solubilidad retrógrada en Ti (Figura 6b). Al aumentar el contenido de impurezas, se ensancha el campo bifásico y predominan otros mecanismos de nucleación y crecimiento. Al aumentar la velocidad de enfriamiento en los materiales de menor pureza se afinan las placas y agujas tipo Widmanstätten (Ti-4 y Zr-7). La menor solubilidad de Fe en Zr explica que la transformación  $\beta/\alpha$  en Ti sea masiva aún a concentraciones de Fe del orden de las 400 ppm atómicas y en Zr-6 (300ppm at Fe) no se observa masiva durante el enfriamiento lento en horno. Las observaciones en Ti-3 y Zr-5 permiten suponer que la masiva se formaría a temperaturas entre el solvus  $\beta$  y la To, y que un subenfriamiento mayor favorecería la formación de una estructura de placas.

Los tratamientos térmicos de larga duración en Zr permitieron obtener bicristales en Zr-1 y Zr-4, con algunos precipitados de Fe, ya que éste tiene una solubilidad tan baja en Zr que precipita inevitablemente. El grano  $\alpha$  en Zr-2 y Zr-5 es equiaxia-

do pero de menor tamaño que el de Zr-1 y Zr-4; Zr-3 tiene placas tipo Widmanstätten donde hubo difusión hacia el borde de las placas. En Ti, los resultados son similares. Se ve entonces que se puede mejorar esta serie de tratamientos térmicos en estado sólido para llegar a crecer monocristales de Zr o Ti de muy alta pureza. Esta técnica es más simple que el método propuesto por Akhtar [29,30] para crecer monocristales de Zr utilizando una transformación masiva desde el liguidus.

## 5.3. EL SISTEMA Zr-Ti

En las aleaciones del sistema Zr-Ti la influencia del contenido de impurezas sobre las temperaturas de transformación es también importante, Tablas 10 y 14, y se observa la aparición de una histéresis, que no se había detectado en Zr ni en Ti. Los resultados obtenidos en las aleaciones Zr-50%Ti de distinta pureza muestran que  $T(\alpha/\alpha+\beta)$  es (864±2)K y que esta temperatura disminuye y la extensión del campo de dos fases aumenta cuanto mayor es el contenido de D, Fe y otras impurezas (comparar Zr-50%Ti A y D con Zr-50%Ti C y E). La transformación  $\beta/\alpha$  es de tipo Widmanstätten, aunque en Zr-50%Ti C, D y E recocidos a 873K ( $\alpha+\beta$ ) se encontraron precipitados redondos y alotriomorfos de  $\alpha$  dentro de viejos granos  $\beta$  equiaxiados. Sólo se determinó estructura hc.

Las temperaturas medidas en Zr-40%Ti son coherentes con los resultados obtenidos en los materiales con bajo contenido de intersticiales y concuerdan bien con los de [44]. Las temperaturas medidas en Zr-70%Ti, por el contrario, corresponden a un material con alto contenido de O y N y concuerdan mejor con los

valores determinados en Zr-50%Ti B. Precisamente debido a su más alto contenido de O y N, la aleación Zr-70%Ti es la más frágil de estas tres. Las temperaturas medidas en Zr-30%Ti corresponden a material con contenido intermedio de intersticiales.La transun formación ß/a en Zr-30%Ti, Zr-40%Ti y Zr-70%Ti es de tipo acicular. El tamaño de las agujas está ligado a la composición, habiéndose encontrado agujas más finas en la aleación más rica en Ti. Las impurezas forman precipitados, fundamentalmente entre las agujas y en los bordes de granos β. El recocido en α+β muestra la formación de placas de las dos fases, una rica en Ti, la otra rica en Zr. Sin embargo, luego del templado la estructura es hc; la composición de las dos fases y la evidencia de no haberse llegado al equilibrio (zonas de composición igual a la nominal) pueden medir con la microsonda electrónica y muestran que la se reacción  $\beta/\alpha+\beta$  y la interdifusión de Zr y Ti en aleaciones Zr-Ti muy lentas. Es importante señalar que estos tratamientos en son se efectuaron a temperaturas que según el diagrama Zr-Ti a+ß revisado por Murray [3] corresponden a la fase  $\beta$ .

### 5.4. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE INTERSTICIALES EN Zr-50%Ti

El caso del ZrTi B con su alto contenido de O y N es muy especial, ya que las temperaturas de transición y la morfología del producto dependen del tratamiento térmico inicial de la probeta y del contenido de O. En esta aleación se encontraron las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y w atérmica luego de tratamientos cortos en  $\beta$ ; luego de un envejecimiento a 773K (supuestamente  $\alpha$ ), se encontró la presencia de  $\alpha$ ,  $\beta$  y w de equilibrio, pero sólo se determinaron  $\alpha$ 

y  $\beta$  luego de tratamientos prolongados a 923K ( $\alpha$ + $\beta$ ). Este resultado concuerda con el diagrama TTT presentado por Hickman [23], según el cual un tratamiento prolongado en  $\alpha$ + $\beta$  suprime la reacción  $\beta$ /w.

La morfología encontrada después de los tratamientos térmicos en  $\alpha+\beta$  depende del tratamiento previo sufrido por el material: " $\alpha$  normal" en la muestra homogeneizada en  $\beta$  y luego recocida, "placas negras de  $\alpha$ " en la recocida después de haber sido templada desde  $\beta$  (estructura de partida:  $\alpha+\beta+w$  ideal). Además, las aleaciones con bajo contenido de intersticiales, Zr-50%Ti A y C, en las cuales no se había encontrado w, también fueron recocidas en  $\alpha+\beta$  (888K), durante 1440 horas. Sólo se detectó la fase hc  $\alpha$ , la composición química medida con microsonda electrónica es homogénea y no se observaron placas negras.

Estos resultados corroboran la propuesta de Unnikrishnan [12]: la nucleación de las placas negras se ve favorecida por la presencia de w en la matriz. En su estudio del sistema Ti-Cr, Menon y Aaronson [10] atribuyen la formación de las placas negras a una doble inflexión de la curva de energía libre de  $\beta$ : a temperaturas por debajo del eutectoide y dentro del espinodal, " $\alpha$  normal" estaría en equilibrio con  $\beta$  rica en Ti, y a temperaturas menores, las "placas negras" con  $\beta$  rica en Cr. Esta explicación no tiene en cuenta los resultados de Unnikrishnan y coautores [12] quienes recocieron aleaciones Ti-Cr a temperaturas en el rango  $\alpha+\beta$ , a las cuales la descomposición de  $\beta$  en una fase rica en Ti y otra rica en Cr es imposible por consideraciones termodinámicas. En el material templado desde  $\beta$ , que contenía

partículas de w, encontraron "placas negras de a", y sólo "a normal" en aleaciones estabilizadas en  $\beta$  y luego recocidas a la misma temperatura. En consecuencia, podemos afirmar de acuerdo con [12] que la aparición de "placas negras de a" está vinculada con la presencia de la fase w antes del tratamiento isotérmico en  $\alpha+\beta$ .

Fykin y coautores en su estudio del sistema Ti-Zr-O [62] reportan que en aleaciones Zr-50%Ti con hasta 6%at O sólo detectan  $\alpha$ , mientras que en la aleación con 8%at de O sólo detectan w. Esta observación concuerda con lo encontrado por Dubertret y Fayard [18] en aleaciones Zr-50Ti con 10%at O. En probetas que contienen un 1,2% at O y 4% at N, nosotros encontramos ( $\alpha$ + $\beta$ +w), poniendo de manifiesto la importancia de los intersticiales en la aparición de esta fase. El N sería más eficiente que el O como "formador" de w. Lamentablemente, Etchessahar y Debuigne no hacen cristalografía de sus muestras [43], así que no tenemos esa información de la aleación Zr-50%Ti con 3%N.

La curva de resistividad de la barrita con este tratamiento ("recocida", experiencia 3), muestra entre 753K y 803K una zona de resistividad constante: allí la fase w está transformando en  $\beta$ , y los diferentes valores que toma el coeficiente de temperatura, dr/dT, en  $\alpha$ ,  $\beta$  y w [63] explican el valor constante de r. No se pudo explicar el cambio de pendiente a 593K ya que para ello hubieran sido necesarios tratamientos térmicos a temperaturas relativamente bajas, que requerirían tiempos de envejecimiento excesivamente largos. Luego se produce la transformación  $\alpha/\alpha+\beta$ ; de todas maneras, no es conveniente determinar T( $\alpha/\alpha+\beta$ ) a

partir de esta curva, ya que hay fenómenos superpuestos. El fin de la transformación y la curva registrada durante el enfriamiento coinciden con las de las experiencias 1 y 2, que luego se repiten en la 4. La curva medida durante el calentamiento en la experiencia 3 es una evidencia de la formación de la fase w de equilibrio, que revierte a  $\beta$  a temperaturas menores que T( $\alpha/\alpha+\beta$ ).

La extensión del campo de dos fases de estas aleaciones está ligada al contenido de oxígeno y nitrógeno: en los materiales de mayor pureza, no alcanza a los 50K, aumentando hasta 200K en el Zr-50%Ti B luego de las experiencias de oxidación. En este último caso, "Oxígeno 4", con aproximadamente 2% at O y 4 % at N, la T( $\alpha/\alpha+\beta$ ), 721K, es 120K inferior a las determinadas en materiales con menor contenido de O+N, y T( $\alpha/\alpha+\beta$ ) es igual а la  $T(a+\beta/a)$ . todos los otros casos esta temperatura resulta En inferior. E1 efecto de O y N sobre las aleaciones del sistema Zr-Ti es opuesto a su efecto sobre cualquiera de los dos metales diagrama pseudobinario TiZr 50/50-N publicado puros. El por Etchessahar y Debuigne [43] muestra un ensanchamiento del campo de dos fases, similar al determinado por nosotros. Sin embargo, para estos autores  $T(\alpha/\alpha+\beta)$  aumenta con contenidos de N de hasta el 3%at. Nuestros resultados indican que para 4% at N y 1,2% at 0 T(a/a+B)Nuestros tratamientos térmicos a disminuye. 973K muestran que el material está en el campo α+β a temperaturas que para [43] corresponden al campo α.

## 5.5. COMPARACION CON RESULTADOS ANTERIORES

temperatura de transformación  $\alpha/\beta$  que se ha medido es La unos 40K más alta que la determinada por Farrar y Adler [42] y aceptada por Murray en su revisión del diagrama [3], 808K. Por otro lado, nuestros valores son unos 40K menores que los determinados por Etchessahar y Debuigne [43], quienes encuentran para la aleación Ti-50%Zr E, por dilatometría y en atmósfera de argón, una temperatura  $\alpha/\alpha+\beta$  de 889K y en aleaciones de mayor pureza, 894 K. Las determinaciones calorimétricas de Auffredic y coautores [60,64] a 0,8 mK/seg dan 875K para ZrTi E. Las determinaciones efectuadas en nuestras aleaciones A, C y E en el IMUM por Herzig y colaboradores muestran una coincidencia entre la calorimetría y la resistividad en las temperaturas del máximo y de fin de transformación. Si bien los resultados calorimétricos del IMUM y de [64] coinciden para las aleaciones de alta pureza, en la aleación E, el IMUM reporta 865K, menor que la determinada en [64]. La diferencia en la velocidad de los ensayos no podría tampoco explicar esto.

Las experiencias llevadas a cabo bajo oxidación controlada en la aleación Zr-50%Ti B permiten afirmar que un aumento en el contenido de oxígeno está asociado a una disminución de la temperatura  $\alpha/\alpha+\beta$ . Farrar y Adler en [42] no hacen referencia a la pureza del material empleado, pero pensamos que el origen de nuestra discrepancia con ellos reside en el contenido de oxígeno de sus materiales.

Por el contrario, el origen de la discrepancia con [43] es más complejo, y está ligado a las técnicas de medición, ya que

por ejemplo la temperatura de transformación  $\alpha/\alpha+\beta$  en Ti puro determinada en nuestro laboratorio, por resistividad, y en el de ellos por dilatometría [60] coinciden, aunque no la forma de las curvas ni el resto de los valores. No coinciden las mediciones por dilatometría en las aleaciones, y una contaminación con N produce un aumento de la T( $\alpha/\alpha+\beta$ ), mientras que nosotros encontramos que para un contenido de (O+N) del 5% at T( $\alpha/\alpha+\beta$ ) disminuye un poco y el campo de dos fases aumenta considerablemente. Al aumentar el contenido de oxígeno durante las experiencias de oxidación controlada, este efecto es aún mayor: sigue disminuyendo T( $\alpha/\alpha+\beta$ ) y ensanchándose el campo de dos fases.

Consideramos que para la determinación de las temperaturas de transformación la técnica de resistividad que hemos empleado es más sensible y confiable que la dilatometría, ya que ésta sufre la influencia de la textura del material. Respecto de la calorimetría, normalmente los valores de  $T(\alpha/\alpha+\beta)$  determinados por investigadores que buscan medir entalpías de transformación son demasiado altos, debido a la construcción geométrica que usan para definir el comienzo de los picos de absorción de calor (ver Apéndice 1). Para poder utilizar los datos de calorimetría en la construcción de diagramas de equilibrio, es imprescindible analizar toda la curva flujo de calor vs temperatura y no sólo el pico exo o endotérmico.

Finalmente, hemos tomado de la revisión del diagrama Zr-Ti por Murray [3] las expresiones de la energía libre de Gibbs de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , ecuación 3 del Capítulo 1. Para nuestro cálculo, hemos usado los valores de los parámetros dados por Murray,

excepto el de interacción B(i), que fue ajustado para que a la temperatura de transformación  $\alpha/\beta$  determinada en este trabajo para la aleación equiatómica, 864K, G( $\alpha$ )=G( $\beta$ ). El diagrama de equilibrio que hemos calculado y que fue presentado en el Capítulo 4 se ajusta mejor a los resultados experimentales del presente trabajo y a los de Blacktop y col [44] para las aleaciones Zr-40%Ti y Zr-60%Ti.

#### 6. CONCLUSIONES

### 6.1. CIRCONIO Y TITANIO

 Las temperaturas de transformación α/β/α medidas en Ti y en Zr de alta pureza son (1158±2)K y (1138±5)K respectivamente y están en buen acuerdo con los datos publicados.

2. La morfología de la transformación  $\beta/\alpha$  en Ti y en Zr depende de la pureza del material. Es masiva para los que presentan un campo bifásico angosto, es decir, los de mayor pureza. Es Widmanstätten o acicular cuando el campo bifásico es más extenso, es decir, en los materiales de menor pureza. En condiciones intermedias, la morfología de la transformación depende de la velocidad de enfriamiento.

3. La temperatura de transformación  $\alpha/\beta$  de la aleación Zr-50%Ti, medida por la técnica de resistividad, es (864±2)K y el campo de dos fases se extiende por unos 50K.

## 6.2. INFLUENCIA DE OXIGENO Y NITROGENO EN Zr-50%Ti

4. En aleaciones Zr-50%Ti con 1,2% at O y 4% at N aparece la fase w atérmica luego de tratamientos térmicos en  $\beta$ , y la fase w de equilibrio luego de tratamientos térmicos en a (envejecimiento). 5. Después de un tratamiento prolongado en ( $\alpha$ + $\beta$ ), seguido de templado, en la aleación con O y N no se detectó w. Se encontraron precipitados de a normal en el material homogeneizado en  $\beta$  y placas negras de a en el material que contenía w antes del tratamiento. En esta aleación la nucleación de "placas negras" está vinculada con los precipitados de fase w.

6. En la aleación Zr-50%Ti con 1,2% at D y 4% at N envejecida a

773K, se observó por resistividad la transformación w/β a temperaturas entre 753K y 803K.

### 6.3. EL SISTEMA Zr-Ti

7. La transformación  $\beta/\alpha$  en aleaciones del sistema Zr-Ti presenta una histéresis que sugiere la posibilidad de retener la fase  $\beta$  a temperatura ambiente.

8. Los datos de calorimetría deben ser analizados cuidadosamente antes de ser utilizados en la construcción de diagramas de equilibrio. Efectivamente, como esta técnica normalmente se utiliza para calcular entalpías de transformación, tiende a dar valores  $T(\alpha/\alpha+\beta)$  más altos que los verdaderos. Hay que analizar la curva calorimétrica y no el pico solamente.

9. Entre las tres técnicas que hemos discutido, la resistividad eléctrica es la más sensible a la nucleación de la nueva fase y la menos afectada por las características de la transformación. 10. El contenido de O y N en aleaciones del sistema Zr-Ti produce un descenso en T( $\alpha/\alpha+\beta$ ) y un ensanchamiento del campo de dos fases.

11. La transformación  $\beta/\alpha$  en las aleaciones del sistema Zr-Ti es de tipo acicular. La presencia de O y N permite obtener estructuras  $\alpha$  equiaxiadas.

12. Atribuimos la discrepancia con Farrar y Adler [42] a la diferente pureza de los materiales utilizados.

13. Atribuimos la discrepancia con Etchessahar y Debuigne [43,60,64] a la diferente sensibilidad de las técnicas de medición, resistividad eléctrica, calorimetría y dilatometría, frente a la transformación hc/cc en materiales con textura no controlada.

14. Presentamos un diagrama de equilibrio para el sistema Zr-Ti que se ajusta a nuestros resultados experimentales y a los de Blacktop [44] para las aleaciones Zr-40%Ti y Zr-60%Ti.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en la Gerencia de Desarrollo de la Comisión Nacional de Energía Atómica: la parte experimental en los laboratorios del Departamento de Materiales, el resto en el Departamento INEND. Quiero expresar mi agradecimiento a autoridades y personal de ambos Departamentos, que me brindaron su apoyo y su amistad para que esto pudiera concretarse. Agradezco también al personal del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la U.B.A. por sus consejos y atención.

En la lista que sigue, seguramente incompleta, quiero mencionar a quienes colaboraron en la realización de esta tarea: -Dra. Delia Arias, mi directora de tesis, por su guía, su experiencia, su amistad, sus enseñanzas, las largas discusiones... -Dr. Eduardo Caselli, mi consejero de estudios, quien con su experiencia me ayudó a internarme en los laberintos del Doctorado -Lic. Liliana Roberti, por su apoyo logístico, las largas horas en el laboratorio preparando materiales y equipos y haciendo las experiencias de resistividad, y por su amistad

-Lic. Marta Granovsky, por su ayuda para desenmarañar los diagramas de difracción de rayos X, y por su amistad

-Dr. Juan Carlos Bolcich y Lic. Alejandro Peruzzi, por la preparación de las aleaciones

-Ing. Víctor Gurfinkel, por su colaboración en la investigación de Ti y Zr de distinta pureza

-Dra. Fanny Dyment, Ing. Gustavo Galambos, Sr. Horacio D'Hers, por transmitirme su experiencia en la preparación metalográfica del titanio

-Dr. Christian Herzig, Director Académico del IMUM, Münster, RFA, por las experiencias de calorimetría y la oportunidad de discutir estos trabajos en su Instituto

-Silvio Zalcman, Susana Bermúdez, Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero, por sus consejos y ayuda en la preparación y la observación de las metalografías, y por la obtención de micrografías -Ing. Tulio Palacios y Sr. Rubén González, por los análisis con microsonda electrónica

-Lic. Daniel Hermida, Prof. Daniel Saulino y Sr. Claudio Di Grillo, por la obtención de los diagramas de difracción de rayos X y las indicaciones para su análisis

-Néstor Marcone, Susana Losada y Fabiana Bottini, por las observaciones en microscopio electrónico de barrido

-Pablo Nieto, por la preparación del material fotográfico
-Julio Papaglia, por los encapsulados en vidrio de sílice o pyrex
-Oscar Carpineta, por la laminación de los materiales
-Dr. José A. Divito, Dr. Daniel Batistoni y Lic. Ricardo Crubel-

lati, por los análisis de gases y de impurezas

-Teresa Madeo y Antonio Bindas, por su ayuda en la diagramación y presentación del trabajo

-Lic. Horacio Mendonça, por su ayuda en las tareas de computación y por su amistad

-Lic. Juan Pedro Esperón, sin cuyo impulso esta tesis sería todavía una ilusión

-Mi esposo, mis hijos y mis padres, que estoicamente sufrieron casi un año de abandonos por mi dedicación a terminar esta tesis.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Landau L. y Lifchitz E., "Physique Statistique", Ed. Mir, Moscú, 1967, 513.
- Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. y Quere Y. "Eléments de Métallurgie Physique - Tome IV, Diffusion - Transformation". La Documentation Française, Paris, 1978.
- 3. Murray J.L., "The Ti-Zr (Titanium-Zirconium) System", Bull.of Alloy Phase Diagrams, 2(2), 1981, 197-201.
- Plichta M.R., Williams J.C. y Aaronson H.I.; "On the Existence of the β/am Transformation in the Alloy Systems Ti-Ag, Ti-Au and Ti-Si"; Metall.Trans.A, BA(12), 1977, 1885-1892.
- 5. Mats Hillert, "Thermodynamics of the Massive Transformation"; Metall.Trans.A, 15A(3), 1984, 411-419.
- Perepezko J.H., "Growth Kinetics and Mechanism of the Massive Transformation", Metall.Trans.A, 15A(3), 1984, 437-447.
- 7. Massalski T.B., "Distinguishing Features of Massive Transformations", Metall.Trans.A, 15A(3), 1984, 421-425.
- 8. Menon E.S.K., Plichta M.R. y Aaronson H.I., "Some Aspects of the Massive Transformation", Acta Metall., 36(2), 1988, 321-332.
- 9. Shewmon P.G., "Transformation in Metals", McGraw-Hill, 1969.
- 10. Menon E.S.K., Aaronson H.I., ""Black Plate" Formation in Ti-X Alloys", Acta Metall., 34(10), 1986, 1963-1973.
- 11. Menon E.S.K., Aaronson H.I., "Interfacial Structure of Widmanstätten Plates in a Ti-Cr Alloy", Acta Metall., 34(10), 1986, 1975-1981.

- 12. Unnikrishnan M., Menon E.S.K., Banerjee S., "Kinetics of Alpha Precipitation in Ti-6wt%Cr and Ti-11wt%Mo", J.Mater.Sc. 13, 1978, 1401-1410.
- 13. Aaronson H.I., Triplett W.B., Andes G.M., "Phase Transformations in Hypoeutectoid Ti-Cr Alloys", TMS-AIME J.Metals 20, 1957, 1227-1235.
- 14. Sikka S.K., Vohra Y.B., Chidambaram R., "Omega Phase in Materials", Prog.Mater.Sc., 27, 1982, 245-310.
- 15. Bagaryatskii A., Nosova G.I., Tagunova T.V., Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 105, 1955, 1225.
- 16. Silcock J.M., "An X-ray Examination of the w-Phase in TiV, TiMo and TiCr Alloys", Acta Metall., 6, 1958, 481-493.
- 17. Sass S.L., "The w Phase in a Zr-25at%Ti Alloy", Acta Metall., 17(7), 1969, 813-820.
- 18. Dubertret A., Fayard M., "Ordering Transitions in Omega Phases", J.Phys., Paris, 38 C-7, 1977, 462.
- 19. de Fontaine D., "Simple Models for the Omega Transformation", Metall.Trans.A, 19A(2), 1988, 169-175.
- 20. Hatt B.A., Roberts J.A., "The w-Phase in Zirconium Base Alloys", Acta Metall., 8, 1960, 575-584.
- 21. Singh A.K., Mohan M., Divakar C., "Pressure Induced Alpha-Omega Transformation in Titanium: Features of the Kinetic Data", J.Appl.Phys., 54 (10), October 1983, 5721-5726.
- 21. Botstein O., Rabinkin A., Talianker M., "The α/w Polymorphous Phase Transformation in Pure Zr at Atmospheric Pressure", Scripta Metall., 15, 1981, 151-155.
- 23. Hickman B.S., "The Formation of Omega Phase in Titanium and

Zirconium Alloys: A Review", J.Mater.Sc., 4, 1969, 554-563.

- 24. Cook H.E., "On the Nature of the Omega Transformation", Acta Metall., 21, 1973, 1445-1449.
- 25. Cook H.E., "On First Order Structural Transitions. II. The Omega Transformation in Zr-Nb Alloys", Acta Metall., 23(9), 1975, 1041-1054.
- 26. Ho K.M., Fu C.L., Harmon B.N., "Microscopic Analysis of Interatomic Forces in Transition Metals with Lattice Distortions", Phys.Rev.B, 29, 1984, 1575-87.
- 27. Lyasotkiy J.V., Tyapkin Yu.D., "Structure of Niobium-Titanium-Zirconium Alloys. Diffuse Electron and X-Ray Scattering in Alloys with 50at%Nb", Phys.Met.Metall., 36(6), 1973, 1260-1270.
- 28. Abriata J.P.,Bolcich J.C., "The Zr (Zirconium) System", Bull. Alloy Phase Diagrams, 3(1), 1982, 28.
- 29. Akhtar A., "Rapid Growth of α-Zr Single Crystals Using a Massive Transformation", J.Nucl.Mater., 60, 1976, 344-346.
- 30. Akhtar A., "The Allotropic Transformation bcc/hcp in Zirconium", Metall.Trans.A, 7A(11), 1976, 1735-1741.
- 31. "Standard Atomic Weights of Elements, 1988", Bull.Alloy Phase Diagrams, 9(4), 1988, 444.
- 32. Cormier M., Claisse F., "Beta-Alpha Phase Transformation in Ti and Ti-O Alloys", J.Less-Common Met., 34, 1974, 181-189.
- 33. Murray J.L., "The Fe-Ti (Iron-Titanium) System", Bull.Alloy Phase Diagrams, 2(3), 1981, 320-334.
- 34. Raub E., Raub Ch.J., Röschel E., Compton V.B., Geballe T.H., Matthias B.T., "The  $\alpha$ -Ti-Fe Solid Solution and its Super-

conducting Properties", J.Less-Common Metals, 12, 1967, 36-40.

- 35. Stupel M.M., Bamberger M., Ron M., "The Solubility of Iron in α-Titanium in the Temperature Range 360-580°C", J.Less-Common Metals, 123, 1986, 1-7.
- 36. Arias D., Abriata J.P., "The Fe-Zr (Iron-Zirconium) System", Bull.Alloy Phase Diagrams, 9(5), 1988, 597-604.
- 37. Weiss B.Z., Bamberger M., Stupel M.M., "Phase transformations in the Zr-Rich Part of the Zr-Fe System Resulting from Heat Treatment and Plastic deformation", Metall.Trans.A, 18A(1), 1987, 27-33.
- 38. Abriata J.P., Garcés J., Versaci R., "The D-Zr (Dxygen-Zirconium) System", Bull.Alloy Phase Diagrams, 7(2), 1986, 116-124.
- 39. Murray J.L., Wriedt H.A., "The D-Ti (Dxygen-Titanium) System" Bull.Alloy Phase Diagrams, 8(2), 1987, 148-165.
- 40. Wriedt H.A., Murray J.L., "The N-Ti (Nitrogen-Oxygen) System" Bull.Alloy Phase Diagrams, 8(4), 1987, 378-388.
- 41. Kubachevski "Zirconium", Atomic Energy Review, Special Issue 6, 1976.
- 42. Farrar P.A. y Adler S., "On the System Titanium Zirconium", Trans. AIME, 236, 1966, 1061-1064.
- 43. Etchessahar J. y Debuigne J., "Etude de la Transformation Allotropique de l'Alliage Equiatomique Titane-Zirconium: Influence de la Pureté de Base; Influence de l'Azote sur la Transition de Phase", Mém.Sci.Rev.Métall., Mars 1977, 195-205.
- 44. Blacktop J., Crangle J. y Argent B.B., "The  $\alpha/\beta$  Transformation in the Ti-Zr System and the Influence of Additions of up to 50

at % Hf"; J.Less-Common Metals, 109, 1985, 375-380.

- 45. Saunders N. y Argent B.B., "On the α/β Transformation in Ti-Zr Alloys"; J.Less-Common Metals, 125, 1986, L11-L13.
- 46. Dobromylov A.V., Taluts N.I., "Structure Investigations of Quenched and Tempered Alloys of the Zr-Ti System", Phys.Met. Metall., 63(1), 1987, 114-120.
- 47. Dechamps M., Dubertret A., Lehr P., "Etude des Transformations Structurales de Quelques Alliages du Système Titane-Zirconium-Oxygène", C.R.Acad.Sc.Paris, 273-C, 20 déc.1971, 1725-1728.
- 48. Gridnev V.N., Trefilov V.I., Minakov V.N., "Martensitic Transitions in the System Titanium-Zirconium", Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 134(6), 1960, 1334-1336.
- 49. Kaufman L., Bernstein H., "Computer Calculation of Phase Diagrams, with Special Reference to Refractory Metals", Academic Press, New York & London, 1970.
- 50. Bolcich J.C., Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 1978.
- 51. Fours Chévénard-Joumier, A.D.A.M.E.L., Paris, 1967.
- 52. Roberti L., Tesis de Licenciatura, Buenos Aires, 1982.
- 53. Kwarciak J., Morawiec H., "Some Interpretation Problems of Thermal Studies of the Reversible Martensitic Transformation", J Mat.Sc., 23, 1988, 551-557.
- 54. Klug H.P., Alexander L.E., "X-Ray Diffraction Techniques for Polycrystalline and Amorphous Materials", J.Wiley and sons, New York, 1974.
- 55. Baggerly R.G., "Determination of Omega Phase Volume Fraction in Single Crystals of Beta Titanium alloys", Metall., 8,

1975, 361-373.

- 56. Springer C., Ahmed W.U., Prakt.Met., 21, 1984, 200.
- 57. Dyment F., Galambos G., Comunicación Personal, CNEA, 1987.
- 58. Petzow G., "Metallographic etching", ASM, Ohio, USA., 1978.
- 59. Ruch M., RobertiL., Arias D., "Transformación masiva en metales que presentan transformación alotrópica", resumen enviado al XI SLAFES, Caracas, Venezuela, Marzo 1990.
- 60. Etchessahar E., Auffredic J.P., Debuigne J., "Phase Transformations of Titanium and some Titanium Alloys. Kinetics and Morphology of Phase transformation", Titanium Conference, Japón, 1980, 1543-1554.
- 61. Harmelin M., Lehr P., "Application de l'Analyse Thermique Différentielle à la détermination de l'Enthalpie de la Transition de Phase α/β du Titane et du Zirconium", C.R.Acad.Sc. Paris, Série C, 280. 1975, 1011-1014.
- 62. Fykin L.E., Vavilova V.V., Kornilov I.I., Ozerov R.P., Solv'ev, S.P., "X-Ray and Neutronographic Study of Ordering in certain Alloys of the System Titanium-Zirconium-Oxygen", traducido de Dokl.Akad.Nauk SSSR, 194(6), 1970, 1374-1377.
- 63. Cometto D.J., Houze G.L.Jr., Hehemann R.F., "The Omega Transformation in Zr-Nb Alloys", Trans.AIME, 233, 1965, 30.
- 64. Auffredic J.P., Etchessahar E., Debuigne J., "Remarques sur le Diagramme de Phase Ti-Zr: Etude Microcalorimétrique de la Transition α/β", J.Less-Common Met., 84, 1982, 49-64.
- 65. Mott N.F., Jones H., "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Dover, New York, 1958.
- 66. Quéré Y., "Deux Techniques Expérimentales de Base: Résistivi-

té et Chaleur Spécifique", en "Propriétés Electroniques des Métaux et Alliages", Janot C., Gerl M., Grilhé J., Caisso J., editores, Ecole d'été de Royan, Francia, Sept. 1971, 407-434.

- 67. Kramer J.J., Raheja R.K., "Phase Equilibria and Transfromations. B. Techniques for Investigating Phase-Transition Kinetics in Metals", en "Techniques for Metals Research", Bunshah R.F., editor, Interscience, Vol. 4-1, 1970, 457-504.
- 68. Sale F.R., "Differential Scanning Calorimetry in the Study of Phase Transformations", Phase Transformation '87, Lorimer G.W., editor, The Institute of Metals, Cambridge, July 1987, 374-380.
- 69. Pascual R., Ahlers M., Rapacioli R., Arneodo W., "Acoustic Emission and the Martensitic Transformation of β Brass", Scripta Met., 9, 1975, 79-84.
- 70. Abu Arab A., Ahlers M., "The Effect of Thermal Treatments on the Martensitic Transformation in Cu-Zn-Al Alloys", J.Physique, C4, 43(12), 1982, C4-709-C4-714.
### APENDICE 1

# TECNICAS PARA INVESTIGAR LA CINETICA DE TRANSFORMACIONES DE FASE A.1. RESISTIVIDAD ELECTRICA

La resistividad eléctrica de una red cristalina perfecta es nula. La resistividad eléctrica aparece debido a que la red se aparta de la periodicidad, a la agitación térmica de los átomos y a la presencia de átomos extraños. La resistividad eléctrica de una aleación metálica desordenada o de un metal que contiene átomos extraños se puede aproximar por la expresión [65]

$$r = ro + r(T)$$
(A1)

donde ro, resistencia de la aleación a O K, independiente de T, representa la ruptura de la periodicidad de la red por la presencia de átomos extraños y r(T) está producida por la agitación térmica de los átomos de la red. Como r(T) es aproximadamente lineal con la temperatura para cada fase, se la puede representar por la expresión

$$r(T) \approx T \, dr/dT \tag{A2}$$

Durante una transformación de fase de primer orden hay un cambio brusco en la forma de las zonas de Brillouin y en consecuencia una variación notable de la resistividad. La medición de ésta resulta ser una técnica mucho más que rápida que la cristalografía, la microscopía de platina caliente o el análisis térmico diferencial (DTA) para estudiar la cinética de las transformaciones [66,67]. Como se puede observar en las curvas de resistividad de los capítulos 3 y 4, el coeficiente de temperatura de la fase α es mucho mayor que el de β. Según lo reportado por Cometto y col en aleaciones Zr-Nb [63], el coeficiente de temperatura de la fase w también es mayor que el de ß. A la temperatura de transformación, es  $r(\beta) \approx 0.85 r(\alpha)$  para Zr,  $r(\beta) \approx 0.9 r(\alpha)$  para Ti y toma valores intermedios para las aleaciones del sistema Zr-Ti. Se ha elegido como temperatura de transformación aquélla a la cual dr/dT se anula. La relación entre la variación de la resistividad y la cantidad de fase transformada depende de la forma en que se produce la transformación y es lineal solamente si los tramos de nueva fase están en serie con los de la vieja fase. En los cálculos de fracción transformada hemos adoptado esta aproximación.

### A.2. DILATOMETRIA

Como durante las transformaciones de fase de primer orden se produce un cambio discontinuo de volumen, se puede observar su cinética midiendo cambios dimensionales. Si son mínimos los cambios de forma provocados por otras causas y los volúmenes molares de las dos fases son significativamente diferentes, la variación de la longitud de una barra, tubo o plancha debería correlacionarse directamente con el avance de la reacción [67].

Algunos de los inconvenientes que presenta esta técnica son:

1. Algunas etapas de la transición pueden producir cambios dimensionales que pueden enmascarar los cambios asociados con la reacción que se investiga;

los cambios dimensionales, a diferencia de los volumétricos,
 no siempre son reversibles;

3. la muestra normalmente está en un estado de tensión o

compresión leve, de manera que puede haber creep cerca de la temperatura de fusión.

4. En el caso de la transformación hc/cc en Ti, Zr o las aleaciones, donde  $a(\beta)\approx 1,1 \cdot a(\alpha)$  y  $a(\beta)\approx 0,7 \cdot c(\alpha)$ , la influencia de la textura de la muestra puede ser muy grande y puede enmascarar las primeras etapas de la transformación.

# A.3. CALORIMETRIA

Todas las transformaciones de primer orden involucran un cambio discontinuo en la entalpía; la cinética de estas reacciones también se puede seguir midiendo la evolución o absorción de calor. Las técnicas más comúnmente en uso son el análisis térmico diferencial (DTA), definida por la Confederación Internacional de Análisis Térmico (ICTA) como "una técnica en la cual la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia se mide como función de la temperatura mientras ambos materiales sufren un programa térmico controlado", y la calorimetría diferencial de barrido (SDC), definida por la misma Confederación como "una técnica en la cual la diferencia en la absorción de energía por una sustancia y un material de referencia se mide en función de la temperatura mientras ambos materiales sufren un programa térmico controlado. Se distinguen dos técnicas, DPSC por compensación de potencia y DTSC, por flujo de calor, según el método de medición que se emplee [68]. En el IMUM se utiliza la DPSC.

Los calorímetros automáticos normalmente se programan para medir las entalpías de transición, es decir, para calcular el

área encerrada por el pico endo o exotérmico. Mediante una construcción geométrica marcan el comienzo y la finalización del pico y determinan así las temperaturas de transformación (ver Figura 29). Si bien esto no influye demasiado en las entalpías de transformación, la T( $\alpha/\alpha+\beta$ ) así medida es menor que la verdadera, aquélla a la cual la absorción o emisión de calor pasa por un mínimo. La utilización de datos de calorimetría para la construcción de diagramas debe ser sumamente cuidadosa y exige la observación de la curva completa y no sólo del pico.

Un inconveniente de esta técnica reside en que si la reacción es muy lenta o la entalpía de transición muy pequeña, la liberación de energía también es muy lenta y puede confundirse con la deriva del equipo [68]. Además, un estudio de Kwarciak y Morawiek [53] sobre la cinética de la transformación martensítica en aleaciones NiTi demuestra diferencias entre las temperaturas medidas por DTA y por DSC en distintas condiciones experimentales y cuestiona la validez de esta técnica en el estudio de las transformaciones martensíticas y aconseja comparar los resultados térmicos con los obtenidos por otras técnicas cinéticas.

## A.4. COMPARACION ENTRE LA DILATOMETRIA Y LA RESISTIVIDAD

En unos trabajos sobre la aplicación de otra técnica, la emisión acústica, para el estudio de la transformación martensítica en aleaciones Cu-Zn-Al, Ahlers y coautores [69,70] comparan esta técnica con la resistividad eléctrica y la dilatometría respectivamente. Se puede ver allí que durante la transformación al calentar, el pico de emisión acústica ocurre a la misma tempe-

ratura a la que comienza el cambio brusco de la resistividad, mientras que el cambio en la curva dilatométrica ocurre a temperaturas más altas, cuando la transformación ya ha avanzado más. Para estos autores, este fenómeno implica que tanto la emisión acústica como la resistividad eléctrica son más sensibles a la nucleación de la nueva fase que la dilatometría.

### APENDICE 2

## CURVAS DE RESISTIVIDAD - TITANIO Y CIRCONIO

En este Apéndice están agrupadas todas las curvas de resistividad vs temperatura de los materiales puros, medidas en experiencias efectuadas en un vacío mejor que 0,1 mPa y a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 0,04 K/seg. Como comparación, se incluyen las curvas de Ti-2 y Ti-3 medidas a 0,07 K/seg. Están ordenadas de la siguiente manera:

Ti-1 a 0,04 K/seg; Ti-2 a 0,04 K/seg y 0,07 K/seg; Ti-3 a 0,04 K/seg y 0,07 K/seg; Ti-4, Ti-5, Zr-1, Zr-2, Zr-3, Zr-4, Zr-5, Zr-6 y Zr-7 a 0,04 K/seg.













0.9

Celester

0.63 -

F.

u

12

-1

IJ





Zr-5







Zr-7

and the second second second



### APENDICE 3

### CURVAS DE RESISTIVIDAD - SISTEMA Zr-Ti

En este Apéndice están agrupadas todas las curvas de resistividad vs temperatura de las aleaciones del sistema Zr-Ti, medidas en experiencias efectuadas en un vacio mejor que 0,1 mPa y a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 0,035, 0,05 y 0,08 K/seg. También se presentan las curvas de resistividad de la aleación Zr-50%Ti B en condiciones de oxidación controlada.Están ordenadas de la siguiente manera:

Zr-50%Ti A a 0,035 K/seg; Zr-50%Ti C a 0,050 K/seg; Zr-50%Ti D a 0,035 K/seg y 0,050 K/seg; Zr-50%Ti E a 0,035 K/seg; Zr-30%Ti, Zr-40%Ti y Zr-70%Ti a 0,035 K/seg; Zr-50%Ti B a 0,015 y 0,080 K/seg; dos curvas de Zr-50%Ti B a 0,035 K/seg, la primera luego del recocido de 1800 horas a 773K (estructura  $\alpha$ + $\beta$ + $\omega$  de equilibrio) y la segunda después dehaber sido ciclada; Zr-50%Ti B bajo oxidación controlada, a 0,055, 0,035, 0,015 y nuevamente 0,055 K/seg.



ZrTIC



hehit





Zr TI D



the behavior of the second second









Zr TI B



Am beblyikeen/beblyik





### INFORME DE TESIS

Tema: Sistema Circonio-Titanio. Diagrama de fases y transformaciones asociadas. Autor: Marta Clelia Ruch

Director: Delia Arias

En esta tesis se ha estudiado el diagrama de fases del sistema Zr-Ti y algunas de las transformaciones asociadas. También se investigó el comportamiento de Ti y Zr puros así como la influencia de contaminación con intersticiales en la aleación Zr-50%Ti.

En el capítulo 1 se ha realizado el análisis de las posibles fases y transformaciones involucradas en este sistema, asi como el de los diagramas binarios, para lo cual se ha realizado una muy completa revisión bibliográfica. También se incluye una breve descripción del método utilizado para calcular dicho dia-En el capítulo 2 se describen las técnicas experimentales grama. utilizadas, siendo importante destacar las dificultades en la manipulación de estos materiales Zr y Ti y sus aleaciones, debido a la muy fácil contaminación con gran cantidad de elementos, O, N, Si, C, F entre otros. En el capítulo 3 se han reunido los resultados obtenidos en la transformación  $\beta/\alpha$  en los metales puros y el capítulo 4 describe los resultados en el sistema Zr-Ti en aleaciones de distinto tenor de impurezas, en particular una aleación contminada con 4%at N y 1,2%at O.

Hasta aquí he realizado una breve descripción de un muy buen trabajo experimental en un sistema que es aparentemente muy sencillo, es decir que el estudio de su diagrama y de sus fases sería trivial si no fuera porque es uno de los sistemas más ávidos de contaminantes, en especial O y N. Esta situación ha hecho que este estudio, en especial el de la influencia de los contaminantes, sea un buen desafío.

En la discusión del capítulo 5 se recoge este desafío y se trata de discutir estas influencias, se calcula un diagrama de fases que ajusta los resultados obtenidos por M. Ruch así como los obtenidos por otros autores.

Es de destacar la contribución realizada en el estudio de la transformación masiva en Ti y Zr puros, transformación que estaba descripta teóricamente como posible, pero que ahora se verificó experimentalmente, así como la influencia de las impurezas en la misma. También es importante la contribución realizada respecto de la formación de la fase omega en el sistema Zr-50%Ti con tenores de N y O menores que lo ya reportado en la literatura, así como la importancia de esta fase en el mecanismo de la transformación  $\beta/\alpha$ .

En base al análisis anterior considero que el trabajo de la Lic. Marta C. Ruch se ha caracterizado por la capacidad, dedicación y originalidad evidenciadas a lo largo del mismo.

Realizó mediciones de resistividad eléctrica, tratamientos térmicos y observaciones metalográficas muy trabajosos y donde se debió poner un gran esfuerzo en el cuidado de los detalles experimentales para evitar contaminaciones, y un completo análisis de estos resultados. Por todo lo expuesto y por la originalidad de sus resultados, considero que alcanzó con creces el nivel adecuado para optar al título de Doctora.

Citie C?

Dra. Delia Arias

#### $\beta/\alpha$ TRANSFORMATION IN DILUTE TITANIUM BASE ALLOYS

D. ARIAS' and M. RUCH''

CNEA, Av. Libertador 8250, RA-1429 Buenos Aires, Argentina Departamento Materiales \*\* Departamento INEND

#### ABSTRACT

The influence of impurity contents and cooling rate on the mechanism of  $\beta/\alpha$  transformation has been studied in different titanium samples. Massive and platelike structures have been observed, depending on the material. The same experiments have been carried out on Zr, for comparison.

#### 1. INTRODUCTION

A massive transformation is one of the many kinds of solid state transformations that have been studied. It is governed mainly by diffusion of atoms at the transformation boundary, which advances at a relatively high velocity, is composition invariant, at least on the macroscopic scale. O characteristics of this transformation are still under discussion (1,2,3). and Other Pure metals with an allotropic transformation, such as titanium - bcc  $(\beta)$ above 1155 K (4) and hcp  $(\alpha)$ below that temperature - should transform massively.

In the present work, the microstructures obtained when cooling from  $\beta$  phase titanium samples with different impurity contents have been studied. Zirconium of similar characteristics has also been studied for the sake of comparison.

#### 2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

Four different titanium samples have been used as starting materials. Chemical compositions are given in Table I. The polycrystalline specimens have been chemically polished with different NO<sub>3</sub>H, FH and  $H_2O$  mixtures, carefully rinsed, wrapped in clean tantalum foil and sealed in silica glass tubes under high purity argon (99.9999%). They have been subjected to three different heat treatments, "A", "B" and "C", namely heating up to the  $\beta$  (bcc) range (2 hours at 1273 K), followed by:

"A" - furnace cooling to room temperature at  $v_c \sim 7$  K/min;

"B" - water quenching,  $v_c \sim 30$  K/sec and "C" - tube-breaking under water,  $v_c \sim 300$  K/sec. All samples have been observed in the optical microscope prior to the heat treatment. After the heat treatment,

they were observed both in as cooled conditions and after repolishing and etching. "A"-series has been observed in a scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive analysis of X-rays (EDAX). Crystallographic structure has been determined by X-ray diffractometry, all samples being hcp, with lattice parameters in good agreement with the literature.  $\alpha/\beta$  transformation temperatures have been determined through measurements of electrical resistivity vs temperature, thin stripes, 2x0.2x50 mm<sup>3</sup>, on in a vacuum better than 10-4 Pa, as has been described elsewhere (5).



FIG.1. Resistivity vs Temperature, Ti-2. v=2 K/min.

TABLE I. CHEMICAL COMPOSITION (wt ppm) TABLE II. Ti / TRANSFORMATION TEMPERA TURES, FROM p vs T Ti;v 2 K/min

	Fe	Cu	Mn	Ca	0	<u>N</u>					
Ti-1	<150	< 30	_	-	<800	<35	Trans		ion tem	perature	(°K)
Ti-2	480	70	-	-	<800	<40		a/a+B	a+6/8	- β/α_+β	<b>α</b> +β /α
Ti-3	430	110	-	-	1430	84					
Ti-4	500	5	150	1500	2700	35	m 4 . 2	1140	1195	1100	1120
Zr-1	20	-	-	-	30	10	11-2 m: 2	1122	1205	1220	1115
Zr-2	100	-	-	-	50	30	11-3	1133	1205	1229	1115
Zr-3	400	-	-	-	250	40	T1-4	1154	1265	1258	1132
							Zr-1	1137	1157	(5)	

#### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The structures observed after heat treatments "A", "B" and "C" are summarized in Table III. It must be emphasized that the samples submitted to treatments "A" and "B" have been observed without any further preparation, in order to avoid erasing the prior  $\beta$ -boundaries. "C"-series could not be observed directly after quenching due to heavy surface oxidization.

Two different kinds of composition invariant a grains have been observed: AM, massive grains which have grown across several parent grain boundaries, and a, which do not cross them. Plate- and needle-like structures have been observed in the less pure materials, generally related to precipitation. Figures 2, 3 and 4 show examples of the microstructures described in Table

III. Figures 2 a, b and c show some massive an grains (which have grown across several prior  $\beta$  grain boundaries) as well as some  $\alpha$ . Figure 2 d corresponds to Figure 2 c, repolished and etched Ti-2. There, the typical morphology of massive grain boundaries can be observed: straight, serrated and occasionally curved boundaries. (Serious pitting of the most pure Ti etched surfaces occurred during observation). Ti-4 (Figure 2 e) presented an a plate-like occurred during observation). Ti-4 (Figure 2 e) presented an  $\alpha$  plate-like structure; after repolishing, this material was analyzed in the SEM with EDAX, Fe and Ca rich precipitates being detected. Figure 3 shows the structure of Ti2, Ti-3 and Ti-4 repolished after treatment "C". Ti-2 (Fig. 3a) shows massive  $\alpha$  and some plates; Ti-3 (Fig. 3b), some clean grains, like massive  $\alpha$ , and some  $\alpha$  with a substructure; Ti-4 (Fig.3c), a plates and a very thin, needle-like a structure. Plichta et al (6), in their analysis of the existence of a massive reaction in different Ti alloy systems, conclude that this reaction is possible whenever the  $(\alpha+\beta)$  field is small and To (\*) is nearly parallel to the composition axis. Both Ti-l and Ti-2, with a low oxygen content (Tables I and II, Fig. 1) have a relatively narrow  $(\alpha + \beta)$  region, and their To is nearly parallel to the composition axis due to the retrograde solubility of Fe in Ti (Fe < 500 wt ppm); the massive reaction observed corroborates the prediction of (6). The large  $(\alpha + \beta)$  field of Ti-4, due to its high oxygen content, and precipitation induced by the presence of Ca (low solubility in Ti) explain its plate like morphology. No massive reaction has been observed. As an intermediate material, Ti-3 shows massive and some plates after treatments "A" and "B", and a mixed plate, needle and large  $\alpha$  structure after treatment "C" - occasionally, some Fe- and Curich precipitates have been observed with EDAX.

A rough estimate of growth rates for the massive phase, some  $10^{-6}$  m/sec to  $10^{-4}$  m/sec, gives values similar to those found by Massalksi et al (7) in Fe-Ni and Plichta et al (8) in Ti base alloys.

(\*) To is defined as the temperature at which two phases with the same composition are in unstable equilibrium with each other; each phase thus has the same free energy.

TREATMENT
HEAT
AFTER
SAMPLES
ОF
STRUCTURE
III.
TABLE

		Heat Treatment: 2 h	ours at 1273 K and coo	ling at
Material	As-received	A. v <sub>c</sub> ~7 K/min	B. vc ∿ 30 K/sec	C. $v_c \sim 300 \text{ K/sec}$
Ti-1	Large a grains ¢>200 µm	aM, (few). No surface relief.	αM. α(few). No surface relief	
Ti-2	Heavily twinned ¢∿100 m	α M. (few). No surface relief	αM, α(few). No surface relief	Irregular, large and small ¤M-like grains
Ti-3	Small a grains \$~30 m	α M. α(few). Some α plates. No surface relief	αM. Platelike No surface relief	Plate and needle like α. Some irregular, large α.grains
Ti-4	Small recrystallized ¤ grains. ∳∿20 m	α plates like Wid- manståtten. No α M. Important surface relief.	Thin α plates. No α M. Important surface relief	Needle-likeα. Occa- sionallyα plates
2r-1	Small α grains ∳<20µm.	αM. α(few). No surface relief	αM. α(few). No surface relief	Irregular large and some small a M like grains
2r-2	Recrystallized a \$<20 m	αM. α(few). No surface relief	αM. α(few). No surface relief	Irregular large α grains
2r-3	Large ograins \$>200 m	No α M. Surface relief	No a M. Surface relief.	α plates like Wid- manstatten

dM = massive grain, across several parent grain boundaries.
 a = irregular grain, not across parent grain boundaries, but composition invariant and massive shaped.



FIG. 2. Microstructures of: (a) Ti-l; (b) Ti-3; (c,d) Ti-2; (e,f) Ti-4; after heat treatments "A" ( $v_c \sim 7$  K/min, a,b,e,f) and "B) ( $v_c \sim 30$  K/sec, c,d); (d, f) repolished and etched.



1





Figure 3. Microstructures of: (a) Ti-2; (b) Ti-3; (c) Ti-4; polished and etched after heat treatment "C"  $(v_c \sim 300 \text{ K/sec})$ .

Zirconium presents the same allotropic transformation as titanium, but its properties are more sensitive to the iron and oxygen contents, in particular because there is no retrograde solubility of Fe in Zr (9). Thus, according to Plichta (6), only the purest Zr samples should undergo a massive transformation. These were indeed the results: Zr-1 (Figs. 4 a and b) and Zr-2 (Fig. 4 c) exhibit a massive structure while Zr-3 (Fig. 4 d) shows typical  $\alpha$  plates, like Widmanstätten, and large irregular $\alpha$ grains (some Fe-rich precipitates have been observed in the SEM). It must be pointed out that the impurity content of the most impure Zr is lower than that of any of the Ti's. However, Ti-1, Ti-2 and Ti-3 exhibit massive  $\alpha$ . Within the limits of the present work (7 K/min < v < 300 K/sec), it can be concluded that the ability of a material to undergo a massive transformation depends on its impurity content, which contributes to the broadening of the ( $\alpha + \beta$ ) field and to rapid precipitation (Ti-4 and Zr-3).



Figure 4. Microstructures of: (a, b) Zr-1; (c) Zr-2; (d) Zr-3, after heat treatment "B" (v  $\sim$  30 K/sec); (b, d) repolished and etched.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are specially indebted to V. Gurfinkel, who has collaborated in the experimental work and to R. Montero, who has taken the micrographs.

#### REFERENCES

- MASSALSKI T.B., Met. Trans. 15A (1984), 421.
   PLICHTA M.R., CLARK W.A.T. and AARONSON H.E., Met. Trans. 15A (1984), 427.

- (3) PEREPEZKO J.H., Met. Trans. 15A (1984), 437.
  (4) KING H.W., Bull. Alloy Phase Diagrams 3(2) (1982), 275.
  (5) ARIAS D. and ROBERTI L., J. of Nucl. Materials 18 (1983), 143.
  (6) PLICHTA M.R., WILLIAMS J.C. and AARONSON H.I., Met. Trans. BA (1977), 1005 1985.
- (7) MASSALSKI T.B., PEREPEZKO J.H. and JAKLOVSKY J., Mater. Sci. Eng. 18 (1975), 193.
- (8) PLICHTA M.R., AARONSON H.E. and PEREPEZKO J.H., Acta Met. 26 (1978), 1293.
- (9) KUBASCHEWSKI O. (Editor), Atomic Energy Review, Special Issue No. 6, IAEA, Vienna (1976).

PRIMER SIMPOSIO FRANCO - ARGENTINO CIENCIA DE MATERIALES

> 29 de Septiembre - 3 de Octubre 1986 Mar del Plata - ARGENTINA



COMENTARIOS ACERCA DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION EN LAS ALEACIONES ZR - 50% TI Y ZR - 6,5% SC.

- D.ARIAS (\*), L.ROBERTI (\*\*) Y M.RUCH (\*\*\*).
- (\*) Depto.Materiales, Gerencia Desarrollo, CNEA, Av.Libertador 8250,1429, Buenos Aires, Argentina.
- (\*\*) Becaria CIC, Argentina.
- (\*\*\*) Depto INEND, Gerencia Desarrollo, CNEA, Av. Libertador 8250, 1429, Buenos Aires, Argentina.

PALABRAS CLAVES: Transformaciones de Fase, Circonio, Titanio, Escandio.

Resumen: En el presente trabajo se midió la temperatura de transformación  $\alpha \neq \beta$  en las aleaciones Zr - 50% Ti y Zr - 6,5% Sc. Se discute el efecto de la presencia de oxígeno y nitrógeno en dichas temperaturas.

<u>RESUME</u>: Dans ce travail nous mesurons la température de transformation  $\alpha \longrightarrow \beta$  dans les alliages Zr-50 % Ti et Zr-6.5 % Sc. Nous discutons de l'effet de la présence de l'oxygène et del'ázote aux températures de transformation. Se midió la temperatura de transformación  $\alpha \neq \beta$  en la aleación : Zr-50% at.Ti (O =0,01%at.) con el objeto de verificar los valores aceptados por J.L.Murray y col.(l) en la revisión del diagrama binario Zr-Ti. Se estu dió también, la influencia del nitrógeno y oxígeno sobre esta temperatura.

Se midió la temperatura de transformación  $\alpha \neq \beta$  en la aleación : 2r-6,5% at.Sc y se la comparó con la medida por B.J.Beaudry y col.(2).

En la Tabla I se detalla la composición química de las aleaciones utilizadas.

# TECNICAS EXPERIMENTALES

- 1. Variación de la resistividad eléctrica del material con la temperatura. En las experiencias correspondientes a los materiales de alta pureza se trabajó con un vacío mejor que  $10^{-4}$ Pa.
- 2. Difracción de Rayos X.
- 3. Metalografía óptica y electrónica de barrido.
- 4. Análisis semicuantitativo de las distintas fases mediante EDAX.
- 5. Análisis de superficie mediante XPS.

# RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 1 y 2 se pueden ver las curvas de variación de la resis tividad eléctrica con la temperatura, para todas las aleaciones estudiadas, en distintas condiciones de ensayo.

La Tabla II muestra las temperaturas de transformación medidas en las experiencias de resistividad.

La Tabla III es un resumen de las estructuras cristalográficas resultantes y los parámetros de red calculados, a partir de algunos de los tratamientos térmicos efectuados.

1. Transformación  $\alpha \neq \beta$  en Zr - Ti, 100 ppm de oxígeno.

Se ha medido una temperatura de transformación  $\alpha + \alpha + \beta$ , de 580°C. Es te valor es más alto que los de Scott y Farrar .(1) y menor que el de Etche ssahar (3). Consideramos que el resultado de Etchessahar correspondería al material de muy alta pureza y que el nuestro es bueno para un material con 100 ppm de oxígeno, ya que la presencia de este elemento en la aleación estabiliza la fase  $\beta$ . El pequeño campo de dos fases que aparece se debe a la presencia de oxígeno [ $T_{\alpha+\beta+\beta} = 621^{\circ}$ C]. Durante el enfriamiento, aparece un fenómeno de histéresis, que atribuimos a la retención de la fase  $\beta$ , que transforma, a T = 570°C, directamente a la fase  $\alpha$ , de estructura acicular.

Proponemos el diagrama de equilibrio de la Figura 3 para Zr - Ti con 100 ppm de oxígeno, como síntesis de los resultados de Blacktop (5) y los nuestros.

2. Material con nitrógeno y oxígeno.

Del análisis de las temperaturas de transformación medidas en las dis tintas experiencias (Tabla II), se infiere que:

a. se produce un estabilización relativa de la fase  $\beta$  .

- b. se retiene  $\beta$ , y según las velocidades de enfriamiento, las estructuras que se encuentran son las siguientes (ver Tabla III):
  - i. templando en agua: se retiene  $\beta$ , y hay una cantidad muy pequeña de fase  $\alpha$ , por haber recocido en el límite  $\alpha + \beta / \beta$ .
  - ii. enfriando al aire:  $\beta \rightarrow \alpha + \omega$ .
  - iii. enfriando lentamente, en horno:  $\beta + \alpha + \beta$ .
    - 3. Aleación Zr Sc.

La Figura 4 corresponde al diagrama de equilibrio del sistema Zr - Sc propuesto por B.J.Beaudry (2), donde se comparan los resultados de este tr<u>a</u> bajo. En el primer ciclo de calentamiento – enfriamiento, se observa retención de la fase  $\beta$  hasta 1015°C, en un comportamiento análogo al Zr-Ti. El resto de las temperaturas de transformación medidas son de muy difícil interpretación, ya que, por el momento, desconocemos la contribución de los óxidos formados a la variación de la resistividad eléctrica (Probablemente d $\rho / dT < 0$ ). Se estudió con XPS la superficie del material, hasta 1000 A, antes y después de las experiencias de resistividad, observándose en el se gundo caso la formación de óxido de escandio y circonio, hasta esa profundidad. Los resultados de difracción de Rayos X confirman estas mediciones.

# CONCLUSIONES

- A la luz de los nuevos resultados, surge el interés en realizar una revi sión del diagrama Zr - Ti, utilizando materiales de muy alta pureza, fun damentalmente en lo que se refiere al contenido de oxígeno y / o nitrógeno.
- 2. Para un material con aproximadamente 100 ppm de oxígeno proponemos el diagrama de Zr Ti que puede verse en la Figura 3.
- 3. La presencia de O+N estabiliza relativamente la fase  $\beta$ , y amplía el cam po  $\alpha + \beta$ .
- 4. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento, se obtiene, en el material con O+N, la fase hexagonal no compacta  $\omega$ .
- 5. La temperatura de transformación  $\alpha + \alpha + \beta$  para el 2r-6,5%Sc sería aproxima damente de 950°C, con una retención relativa de la fase  $\beta$  durante los enfriamientos.

REFERENCIAS

- 1. J.L.Murray, Bull. Alloy Phase Diagrams, 2 (2), (1981),197.
- 2. B.J.Beaudry y A.Daane, Transaction of AIME, V.227, (1963), 865.
- 3. J.P.Auffredic, E.Etchessahar y J.Debuigne, J.of the Less Comm.Metals 84, (1982), 64.
- 4. J.Blacktop, J.Crangle y B.B.Argent, J.of the Less Comm.Metals 109(1985), 375.

Tabla I: COMPOSICION QUIMICA DE LAS ALEACIONES ESTUDIADAS

ALEACION	Zr (%at)	Ti (%at)	Sc (%at)	0 (%at)	N (%at)	
Zr-Ti A Zr-Ti B Zr-Ti Boxid	50 47,4 47,0	50 47,4 47,0		0,01 1,2 2,0	0,0005 4,0 4,0	
Zr-Sc	93,5	_	6,5		-	

Tabla II: TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION MEDIDDAS EN LAS EXPERIENCIAS DE RE SISTIVIDAD ELECTRICA.

MATERIAL	VELOCIDAD	TEMPERA	TURA DE	TRANSF	HISTERESIS	CAMPO	
	°C/h	α+α+β	α <del>+β+β</del>	β <del>+</del> α+β	α+β+α	(°C)	BIFASICO
A	200	580	625	570	520	55	45
A	100	580	625	580	535	45	45
В	60	565	710	630	520	80	145
B	300	540	715	580	480	135	175
B I oxid	200	555	710	610	505	100	155
B 2 oxid	90	560	705	610	515	95	145
B 3 oxid	60	565	705	-	-	-	140
B4 oxid	200	450	655	530	445	125	205
Zr-Sc 1	140	950	1050*	1015	830	35	200
Zr-Sc 2	· 140	850	1060	1000	820	60	210

\* corresponde a valor extrapolado

# Tabla III:TRATAMIENTOS TERMICOS.ESTRUCTURAS CRISTALOGRAFICAS.PARAMETROS DE RED

MATTERTAL.	TRATAMIENT	דיין זריין אין אין אין אין אין אין אין אין אין	PARAMETROS DE RED (A)			
		LINCION	а	С	c/a	
λ	1000°C.Templado en agua	hcp	3,11	4,91	1,576	
	800°C - 2hs.Enfriado en	hcp	3,10	4,92	1,586	
B	horno	bcc	3,45	-	-	
	.800°C - 2hs.Enfriado en	hcp	3,10	4,93	1,587	
	horno. Laminado	bcc	3,43	-	-	
	700°C - 72hs.Templado	hcp	3,05	4,87	1,597	
	en agua	bcc	3,46	-	-	
	825°C - 24hs.Enfriado	hcp	3,19	4,98	1,561	
	en aire.	hex	5,57	3,61	0,648	
Zr-Sc	Sin tratamiento.Lamina.	hcp	3,24	5,15	1,590	
	Laminado.Resistividad	hcp	3,24	5,16	1,596	
		Prob.hex	-	-	-	







Figura 2:Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura para dos ciclos de calentamien to - enfriamiento.



Figura4:Diagrama de fases del sis tema Zr - Sc



Figura3: Diagrama de fases del sistema Zr - Ti