

## ESTABILIDAD TERMODINÁMICA Y TRANSFORMACIONES DE FASES METAESTABLES EN ALEACIONES ZR-NB

G. Aurelio<sup>a</sup>, A. Fernández Guillermet<sup>a</sup>, P. Bozzano<sup>b</sup> y G. J. Cuello<sup>c</sup>

<sup>a</sup> CONICET- Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500 (8400) Bariloche, Argentina,  
gaurelio@cab.cnea.gov.ar

<sup>b</sup> Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Buenos Aires, Argentina, bozzano@cnea.gov.ar

<sup>c</sup> Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, F-38042, Grenoble Cedex 9, Francia, cuello@ill.fr

En este trabajo se presenta un estudio de los efectos de diversos tratamientos térmicos (recocidos) sobre la estabilidad y las propiedades estructurales de las fases metaestables que se obtienen por templado de aleaciones Zr-Nb. El trabajo combina técnicas de termodifracción de neutrones con estudios de microscopía electrónica analítica. Se determinaron los parámetros de celda (PC) de las fases bcc ( $\beta$ ) y omega ( $\Omega$ ) presentes en forma metaestable en una serie de aleaciones Zr-Nb ricas en Zr, y se estableció la relación de los PC con la temperatura para la fase  $\beta$  en Zr-Nb. Las mediciones de termodifracción junto con trabajos anteriores sobre las propiedades de temperatura ambiente de las fases metaestables, permitieron establecer correlaciones entre los PC y la composición de la fase  $\beta$ . Estas correlaciones, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, se utilizaron en el análisis de varios tratamientos de recocido para estudiar la evolución de las fases  $\Omega$  y  $\beta$  hacia el equilibrio termodinámico, y sus propiedades estructurales a alta temperatura. Las técnicas de microscopía electrónica analítica completan el estudio microestructural y de los efectos del recocido sobre la evolución al equilibrio de fases metaestables en el sistema Zr-Nb.

**Palabras claves:** Fases metaestables, aleaciones Zr-Nb, transformaciones de fase.

### 1. INTRODUCCIÓN

El sistema Zr-Nb es el prototipo de una clase de materiales formados por combinación de elementos del Grupo IV y V de la Tabla Periódica. Sus propiedades han sido ampliamente estudiadas, sobre todo en lo que respecta a las fases estables y al diagrama de fases [1-3]. En los últimos años la atención se ha dirigido hacia el comportamiento –más complejo– que muestran las fases metaestables de este sistema [4-8]. El diagrama de fases del Zr-Nb presenta una fase estable de alta temperatura bcc ( $\beta$ ) que forma varias estructuras metaestables por templado ( $\beta^q$ ) a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ): la fase hcp martensítica ( $\alpha'$ ), la fase llamada omega atérmica ( $\Omega^q$ ) y la fase  $\beta$  retenida en forma metaestable a  $T_{amb}$  [9]. Además, en las aleaciones templadas se pueden inducir reacciones controladas por difusión mediante tratamientos isotérmicos (recocidos) a una temperatura  $T_A > T_{amb}$ .

En este trabajo presentamos un estudio de los cambios estructurales y composicionales que se producen en tales fases metaestables durante los recocidos y en su evolución hacia el equilibrio termodinámico. Para poder analizar tales cambios, resulta útil comparar el comportamiento real del sistema con un comportamiento más idealizado, de descripción matemáticamente simple, al cual llamaremos comportamiento de referencia (CR). Uno de los objetivos principales de este trabajo es proponer un CR para cada fase, basándonos en experimentos especialmente diseñados para aislar y distinguir las distintas contribuciones a los cambios que ocurren durante el recocido.

### 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### 2.1 Termodifracción

En este trabajo se presentan los resultados de

Muestra	Aleación	Temperaturas de Referencia		Fases presentes		
		$T_A$	$T_{low}$	Templado	Recocido	
					Temperatura	Fases
1	10.4 ± 0.3	523 K	-	$\beta^q + \Omega^q$	523 K	$\beta^a + \Omega^a$
		900 K	-	-	900 K	$\beta^a + \alpha^a$
2		600 K	315 K	$\beta^q + \Omega^q$	600 K	$\beta^a + \Omega^a$
		650 K	346 K	$\beta^q + \Omega^q$	650 K	$\beta^a + \Omega^a$
4	18.6 ± 0.1	510 K	-	$\beta^q$	510 K	$\beta^a$
5		-	-	$\beta^q$	$T_{amb} < T < 600$ K	$\beta^a$
		600 K	347 K	-	-	600 K
6	23.0 ± 1	-	-	$\beta^q$	$T_{amb} < T < 750$ K	$\beta^a$

Tabla I: Composición, temperaturas de referencia de los tratamientos térmicos aplicados y constitución de las muestras de Zr-Nb estudiadas.

mediciones realizadas sobre tres aleaciones Zr-Nb con contenidos de Nb nominales de 10 %at. Nb (muestras 1, 2 y 3), 18 %at. Nb (muestras 4 y 5) y 23 %at. Nb (muestra 6). Las aleaciones fueron maquinadas para obtener muestras en forma de virutas de 2-4 mm. Las muestras fueron envueltas en Ta, doblemente encapsuladas en ampollas de cuarzo, homogeneizadas a 1273 K durante una hora, y luego templadas en agua rompiendo sólo la ampolla exterior. En la Tabla I se describen las muestras y las temperaturas relevantes del tratamiento térmico aplicado a cada una. Se realizaron experimentos de temodifracción en el instrumento DIB del Instituto Laue-Langevin, Grenoble, Francia, utilizando una longitud de onda  $\lambda=1.2899 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ . El flujo sobre las muestras fue de aproximadamente  $10^6 \text{ n/(s cm}^2\text{)}$ , lo cual permite seguir la evolución de los PC durante el tratamiento térmico mediante difractogramas de 5 minutos de duración. La descripción general del tratamiento térmico es la siguiente. Las muestras fueron mantenidas algunos minutos a  $T=T_{amb}$  para caracterizarlas en el estado templado. Luego de un proceso de calentamiento, fueron recocidas durante varias horas a diferentes temperaturas ( $T_A$ ) y algunas (muestras 2, 3 y 6) fueron enfriadas al aire hasta una temperatura próxima a  $T_{amb}$ ,  $T=T_{low}$ . Durante todo el proceso se tomaron difractogramas cada 5 minutos. Las muestras 6 y 7 fueron, además, estudiadas durante el calentamiento. En la Tabla I se listan las temperaturas  $T_A$  y  $T_{low}$  correspondientes a cada muestra, así como la constitución observada en cada etapa del proceso. De acuerdo a su evolución, cada muestra fue seleccionada para un análisis diferente.

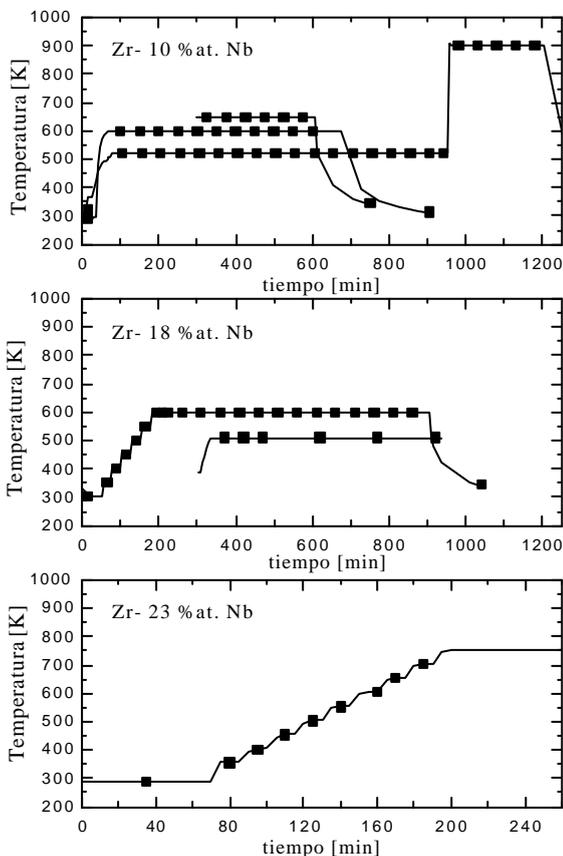


Figura 1: Tratamientos térmicos aplicados a las muestras de aleaciones con 10, 18 y 23 %at. Nb.

Los difractogramas obtenidos fueron procesados mediante análisis Rietveld utilizando el programa FullProf [10].

**2.2 Microscopía Electrónica Analítica**

Para el estudio de microscopía se utilizó una aleación de 10 %at. Nb nominal, la cual fue maquinada en forma de cilindro y sometida a un tratamiento térmico de homogeneización a 1273 K y templado en agua. Luego se prepararon dos muestras que se re-encapsularon, se recocieron a 773 K durante 60 y 90 min, y se templaron en agua. A partir de estas muestras se prepararon láminas delgadas utilizando la técnica de doble jet, empleando como reactivo una mezcla de 10% de ácido perclórico, 35% de butanol y 55% de metanol a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Las muestras fueron observadas en el microscopio electrónico analítico Philips CM 200 del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento Materiales del Centro Atómico Constituyentes (CNEA), que cuenta con facilidades para realizar microanálisis dispersivo en energías de Rayos X. El microscopio fue operado a 200 kV y se obtuvo la concentración relativa de Zr y Nb para las partículas de  $\Omega$  utilizando el modelo de Mott y Massey [11].

**3. RESULTADOS**

**3.1 Termodifracción**

**3.1.1 Comportamiento de referencia para la fase  $\beta$**

El objetivo de esta sección es encontrar una relación entre las variables del problema en estudio: el PC de la fase  $\beta$ , el contenido de Nb en la aleación ( $x_{Nb}$ ), y la temperatura. Nuestra estrategia combina mediciones previas de PC en aleaciones templadas a  $T_{amb}$  [7,12,13] y mediciones de PC *in-situ* a alta temperatura ( $T_{amb} \leq T \leq 750 \text{ K}$ ) en aleaciones monofásicas con estructura bcc (muestras 6 y 7), con datos sobre la expansión térmica de la fase  $\beta$  en los elementos Zr y Nb [12]. Para este análisis hemos seleccionado aquellas muestras que en el estado templado presentaban la fase  $\beta$  y que durante el

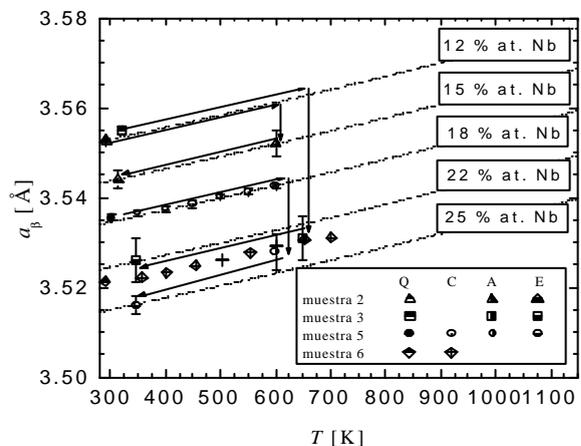


Figura 2: Valores seleccionados de  $a_{\beta}$  para las aleaciones con 10, 18 y 23 %at. Nb, determinados a  $T_{amb}$  (Q),  $T_A$  (A) y  $T_{low}$  (E). Para las muestras 5 y 6 se presentan los valores medidos durante el calentamiento (C). Las líneas de puntos representan el CR adoptado para la fase  $\beta$  (Sec.3.1.1).

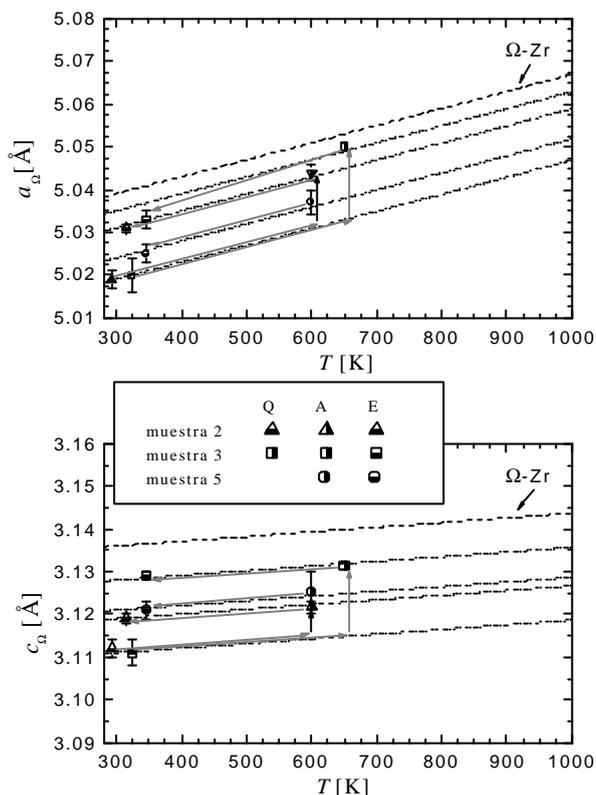


Figura 3: Valores seleccionados de  $a_{\Omega}$  y  $c_{\Omega}$  para las aleaciones con 10 y 18 %at. Nb, determinados a  $T_{amb}$ (Q),  $T_A$  (A) y  $T_{low}$  (E). Las líneas de puntos representan el CR adoptado para la fase  $\Omega$  (Sec.3.1.2). Las líneas de trazos representan la variación con  $T$  de los PC del Zr puro [14]. calentamiento no mostraron signos de nucleación de una segunda fase (muestras 5, 6 y 7 con 18 y 23 %at. Nb). La idea central fue asumir la validez de una forma generalizada de la Ley de Vegard, a partir de la cual y combinando toda la información mencionada, se obtuvo la siguiente expresión

$$\ln\left(\frac{a_{\beta}(T)}{a_{\beta}(T_{amb})}\right) = 6.8 \times 10^{-6}(T - T_{amb}) + 1.0 \times 10^{-9}(T^2 - T_{amb}^2) \quad (1)$$

donde el término  $a_{\beta}(T_{amb})$  contiene el efecto del contenido de Nb sobre el PC de  $\beta$ , a saber [7,12,13]

$$a_{\beta}(T_{amb})[\text{Å}] = 3.5878 - 0.00288 \times x_{Nb} [\%at.] \quad (2)$$

En el resto del trabajo, utilizaremos la expresión (1) como CR de la fase  $\beta$  durante los procesos de calentamiento, recocido y enfriamiento.

### 3.1.2 Comportamiento de referencia para la fase W

En la próxima sección, veremos que el CR seleccionado para la fase  $\beta$  basado en la Ley de Vegard, resulta ser muy útil para analizar los PC a diferentes temperaturas. Sin embargo, no es posible utilizar el mismo análisis para la fase  $\Omega$  dado que no existe información sobre una fase  $\Omega$  rica en Nb que sirva de base a la Ley de Vegard. Se propone aquí para la fase  $\Omega$  un CR alternativo, que consiste en plantear una fase  $\Omega^a$  hipotética cuyos PC varían con  $T$  del mismo modo que en la fase  $\Omega$  del Zr puro. La expansión térmica de  $\Omega$ -Zr fue estudiada por Butz *et*

al. [14], quienes determinaron coeficientes de expansión diferentes para cada dirección cristalográfica en  $\Omega$ . El CR propuesto, entonces, se expresa mediante las relaciones

$$\ln\left(\frac{a_{\Omega}(T)}{a_{\Omega}(T_{amb})}\right) = 7.9 \times 10^{-6}(T - T_{amb}) \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{c_{\Omega}(T)}{c_{\Omega}(T_{amb})}\right) = 3.5 \times 10^{-6}(T - T_{amb})$$

En las ec. (3), los PC de la fase  $\Omega$  a la temperatura de referencia  $T_{amb}$  son funciones del contenido de Nb [7,8]. Lo que se propone aquí es que la variación de los PC con  $T$  por encima de  $T_{amb}$  es la misma que en  $\Omega$ -Zr, lo cual es una descripción plausible para una fase  $\Omega$  con contenidos de Nb bajos, probablemente inferiores al del 10 % atómico.

### 3.1.3 Efectos del recocido sobre las fases b y W

En la Fig. 2 se presentan los valores del PC  $a_{\beta}$  seleccionados para caracterizar el sistema a las temperaturas  $T_{amb}$ ,  $T_A$  y  $T_{low}$  junto con los valores obtenidos durante el proceso de calentamiento de las aleaciones monofásicas  $\beta$ , discutidas en la sección 3.1.1. El CR basado en la Ley de Vegard (Secc. 3.1.1) se ha representado en la Fig. 2 usando líneas de puntos. Las flechas representan los cambios en el parámetro  $a_{\beta}$  durante el tratamiento térmico de calentamiento-recocido a  $T_A$ -enfriamiento lento hasta  $T_{low}$ . Los valores de  $a_{\beta}$  determinados a  $T_A$  y aquellos determinados a  $T_{low}$  luego del enfriamiento lento caen casi exactamente sobre la misma línea de referencia, dentro del error experimental. Este acuerdo apoya la descripción de los coeficientes de expansión térmica de la fase  $\beta$  determinados en la Secc. 3.1.1.

En la Fig. 3 se presentan los PC de la fase  $\Omega$  seleccionados para caracterizar el sistema a las temperaturas  $T_{amb}$ ,  $T_A$  y  $T_{low}$ . En el estado templado no se detectó la fase  $\Omega^q$  en la aleación de 18 %at. Nb (muestra 5, círculos). Sin embargo, al calentar la muestra, se formó la fase  $\Omega^a$  y no se disolvió al enfriar hasta  $T_{low}$ . Las líneas de trazos en la Fig. 3 representan las relaciones  $a_{\Omega}$  vs.  $T$  y  $c_{\Omega}$  vs.  $T$  para el Zr puro [14] obtenidas al combinar las ec. (3) con los PC a  $T_{amb}$  en Zr puro determinados por Olinger y Jamieson [15]. El CR para  $\Omega^a$  discutido en la Sec. 3.1.2 está representado por líneas de puntos, calculadas usando las ec. (3) y los PC determinados a  $T_{amb}$  o  $T_{low}$ , según el caso. Las flechas en la Fig. 3 permiten seguir la evolución de los PC de la fase  $\Omega^a$  durante los tratamientos de calentamiento-recocido a  $T_A$ -enfriamiento lento hasta  $T_{low}$ . La figura 3 muestra que los cambios en PC que ocurren durante el calentamiento y recocido son mayores que los que predice una línea de referencia que pase por los PC de  $\Omega^q$ . Sin embargo, los cambios observados entre los PC medidos hacia el final del recocido y aquellos medidos luego del enfriamiento lento hasta  $T_{low}$  están muy bien descritos por las líneas de referencia. Este resultado apoya el CR elegido (ec.(3)) como una buena

aproximación a la expansión térmica real de la fase  $\Omega^a$ .

**3.2 Microscopía Electrónica Analítica**

En la Fig. 4 se presentan, a modo de ejemplo, micrografías de campo claro y campo oscuro de partículas de  $\Omega$  correspondientes a la muestra recocida a 773 K durante 90 min. El tamaño promedio de las partículas es  $\approx 50$  nm, aunque se observan algunas diferencias de tamaño.

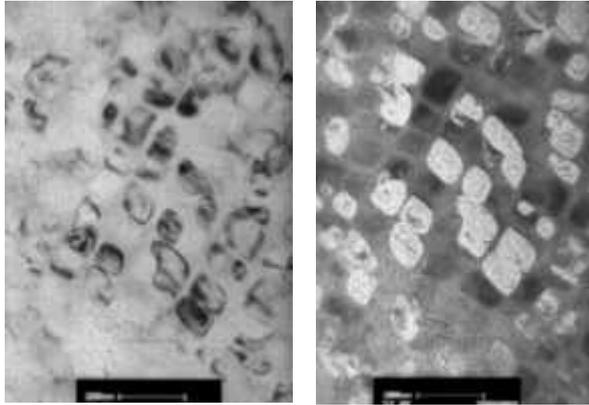


Figura 4 : Micrografías de campo claro y campo oscuro correspondientes a una lámina delgada de la muestra con 10 %at. Nb recocida a 773K 90 min (escala 200 nm).

El microanálisis dispersivo en energías de Rayos X, permitió calcular la composición relativa de Zr y Nb. Los histogramas de distribución muestran cómo varía el contenido de Nb en las partículas de  $\Omega$  en la aleación de 10%at. Nb durante el recocido a 773 K. Se observa un corrimiento en la composición hacia valores más bajos de contenido de Nb a medida que el tiempo de recocido aumenta, en línea con lo esperado a partir de las mediciones de DN.

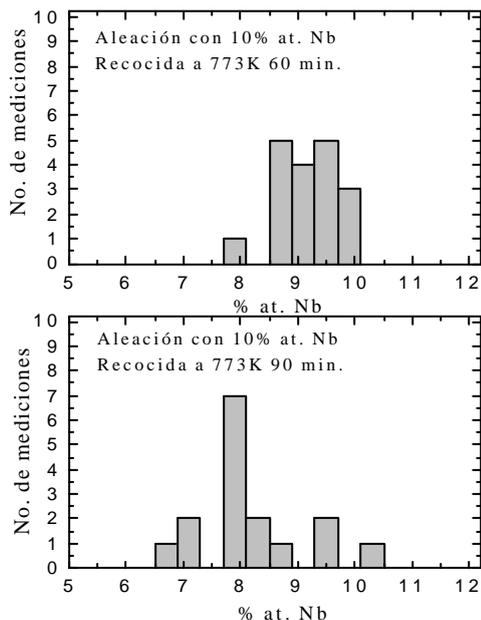


Figura 5: Histogramas de distribución del contenido de Nb de las partículas de  $\Omega$  en una aleación con 10 %at. Nb global, recocida a 773 K durante 60 min y 90 min. Total de mediciones: 19 y 16, respectivamente.

**4. DISCUSIÓN**

Durante un recocido, una aleación  $\beta^a + \Omega^a$  experimenta reacciones controladas por difusión [4-5]. En los experimentos de DN, tales reacciones han sido monitoreadas a través de mediciones del PC y analizadas a su vez en términos de un CR adecuado, como en las Figs. 2 y 3. Los resultados indican que a mayor temperatura de recocido, más se desvían los valores de PC en la fase  $\beta$  de la línea de composición inicial, cayendo sobre líneas de mayor contenido de Nb. Esto apoya la imagen de un enriquecimiento de Nb en  $\beta^a$  durante el recocido.

Para aquellas aleaciones estudiadas que consisten en una mezcla de fases  $\beta^a + \Omega^a$ , resulta natural pensar que la fase  $\Omega$ , a su vez, se empobrece en Nb. La Fig. 3 muestra que a medida que la temperatura de recocido aumenta, los PC de la fase  $\Omega^a$ ,  $a_\Omega$  y  $c_\Omega$ , se mueven en la dirección de las líneas de referencia de Zr puro, lo cual indicaría un empobrecimiento en Nb. Las mediciones con microscopía analítica parecen apoyar esta imagen. Actualmente se continúa con la determinación de las concentraciones relativas de Zr y Nb en las partículas de  $\Omega^a$  mediante técnicas de microscopía electrónica analítica.

**5. REFERENCIAS**

[1] A. Fernández Guillermet, Z. Metallkd., **82**, 1991, p. 478.  
 [2] A. Perovic, G. Weatherly, J. Phase Eq., **18(3)**, 1997, p. 245.  
 [3] W. Zhang, V. Perovic, A. Perovic, G. Weatherly, G. R. Purdy, Acta Mater., **46(10)**, 1998, p. 3443.  
 [4] D. Cometto, G. Houze Jr., R. Hehemann, Trans. Met. Soc. AIME, **233**, 1965, p. 30.  
 [5] J. Guérrillon, "Metaux, Corrosion, Industrie", 1972, p. 21.  
 [6] G. Grad, A. Fernández Guillermet, J. Granada, Z. Metallkd. **87**, 1996, p. 726.  
 [7] G. Benites, A. Fernández Guillermet, G. Cuello, J. Campo, J. Alloys and Comp., **299**, 2000, 183.  
 [8] G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G. Cuello, J. Campo, J. Alloys and Comp., **335**, 2002, p. 132.  
 [9] S. Sikka, Y. Vohra, R. Chidambaram, Prog. Mat. Sci., **27**, 1982, p. 245.  
 [10] J. Rodríguez Cavajal, "FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Satellite Meeting on Powder Diffraction, XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990), p.127.  
 [11] Principles of analytical electron microscopy (1986), Eds. D. Joy, A. Romig y J. Goldstein, Plenum Press, New York.  
 [12] G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G. Cuello, J. Campo, Met. Trans. A, en prensa.  
 [13] G. Grad, J. Pieres, A. Fernández Guillermet, G. Cuello, R. Mayer, J. Granada, Z. Metallkd., **86**, 1995, p. 395.  
 [14] T. Butz, G. Kalvius, H. Göbel, W. Holzapfel, Hyperfine Interactions, **1**, 1975, p. 1.  
 [15] B. Olinger y J. Jamieson, High Temp. High Press., **5**, 1973, p. 123.