

24/18

**Universidad Nacional Autónoma
de México**



FACULTAD DE QUÍMICA



**DEPTO. DE POSGRADO EN
INGENIERÍA METALÚRGICA
FAC. DE QUÍMICA**

RELACION TRATAMIENTOS TÉRMICOS

MICROESTRUCTURA EN ALEACIONES

DE ZIRCONIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A

ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ

1981



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL INSTITUTO
NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES,
BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR ENRIQUE
MARTINEZ MARTINEZ CON UNA BECA OTORGADA
POR LA MISMA INSTITUCION.

I N D I C E

	pag.
INTRODUCCION.	1
I.- CRISTALOGRAFIA.	3
1.1. Transformaciones alotrópicas.	
1.2. Parámetros de red	
1.2.1. Efecto de la temperatura.	
1.2.2. Efecto de solutos.	
II.- DEFORMACION Y TEXTURA.	12
2.1. Deformación.	
2.a. Deslizamiento.	
2.b. Maclado.	
2.2. Textura.	
2.2.a. Efecto de la temperatura de deformación.	
2.2.b. Efecto del tratamiento térmico.	
III.- RECUPERACION, RECRISTALIZACION Y CRECIMIENTO DE GRANO	24
3.1. Recuperación	
3.2. Recristalización.	
3.3. Crecimiento de grano.	
3.3.a. En zirconio no aleado.	
3.3.b. En las aleaciones de zirconio.	

	pag
IV.- TRANSFORMACION DE FASE.	34
4.1. Transformaciones a térmicas.	
4.1.a. Martensita.	
4.1.b. Fase omega (ω).	
4.2. Transformaciones isotérmicas.	
4.2.a. Aleaciones Ir-Sn y Ir-Ti.	
4.2.b. Aleaciones Sn-Mo.	
4.2.c. Incoloy-2.	
V.- PARTE EXPERIMENTAL.	41
VI.- RESULTADOS Y DISCUSION.	47
VII.- CONCLUSIONES.	88
VIII.- SUGERENCIAS PARA TRABAJOS POSTERIORES.	90
IX.- BIBLIOGRAFIA.	91

INTRODUCCION

En el año 1789 Klaproth descubre durante el análisis de piedras una "tierra" desconocida que denomina "Zircones". Posteriormente en 1825 Van Arkel y Boer utilizando el procedimiento basado en el equilibrio $ZrI_4 \rightleftharpoons Zr + 4I^1$, obtienen por primera vez zirconio de alta pureza, proceso desarrollado y empleado a escala industrial hasta el año de 1940 para la preparación del mismo, aunque a un elevado costo.

En 1945 el Bureau of Mines de Albany desarrolla el proceso de "zirconio esponja", procedimiento industrial en el que se opera rigurosamente al abrigo del aire, para evitar toda contaminación con oxígeno, nitrógeno e hidrógeno.

Al ser elegido en 1949 como material estructural de un reactor nuclear, surge la necesidad de incrementar sus propiedades mecánicas, mejorar su resistencia a la corrosión ante algunos materiales que son utilizados como enfriadores en los reactores (principalmente agua), así como de disminuir la absorción de neutrones térmicos en su sección efectiva, siendo logrado todo esto mediante el desarrollo de las aleaciones base zirconio, dentro de las que destacan:

Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zirconio-1% en peso de Niobio,
Zirconio-2.5% en peso de Niobio.

Sin embargo, al ser comparado el estado actual de la metalurgia del zirconio con el que existía hace quince años, se observa aún la carencia de una completa tecnología, prin-

principalmente manifestada mediante:

- la inexistencia de un método conveniente para la recirculación de los recortes y chatarra, obtenidos durante los procesos de transformación, que en parte provocan el elevado precio del zirconio.

- la ausencia de una solución al problema principal "fracturación por hidrógeno", que compromete el zirconio y sus aleaciones en condiciones de operación.

- la falta del planteamiento a las posibilidades que ofrezcan los tratamientos térmicos de las aleaciones, cuyas transformaciones de fase pudieran mejorar sus propiedades y ampliar su campo de aplicación.

En base a lo expuesto anteriormente y a una difícil accesibilidad a la información técnica existente acerca de las microestructuras obtenidas por medio de los tratamientos térmicos involucrados en la fabricación de las aleaciones de zirconio, este trabajo se propone contribuir a la difusión de la ya mencionada información, al presentar un pequeño "atlas de microestructuras", las cuales fueron obtenidas mediante los tratamientos térmicos llevados a cabo en la aleación comercial Zircaloy-4, cuya composición química de acuerdo a normas, es la siguiente:

estaño: 1.20-1.70

hierro: 0.18-0.24

cromo: 0.07-0.13

oxígeno: 1400 ppm como máximo

zirconio: remanente

I.- CRISTALOGRAFIA

I.1.- Transformaciones alotrópicas.

La cristalografía de la transformación del zirconio - "cristal bar" (Zr de alta pureza) ha sido estudiada por Langeron-Lehr y por Graun-Christian². Ellos han reportado un comportamiento cristalográfico muy similar al propuesto por Burgers¹, en el que:

$$(001)_{\alpha} \parallel (110)_{\beta} \text{ y } \langle 11\bar{1}0 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 111 \rangle_{\beta}$$

Por otro lado Langeron y Lehr¹ sugieren que la transformación adifusional ($\beta \rightarrow \alpha'$) es muy similar a la transformación martensítica, además de poseer cierta analogía con la formación bainítica.

Graun y Christian aplicando las teorías de Bowles Mackenzie³ y Christian⁴ (para la transformación de BCC a HCP) de terminaron las principales deformaciones que ocurren durante la mencionada transformación, a saber:

2% de expansión a lo largo de $[011]_{\beta} \rightarrow [0001]_{\alpha}$

10% de expansión a lo largo de $[01\bar{1}]_{\beta} \rightarrow [01\bar{1}0]_{\alpha}$

10% de contracción a lo largo de $[100]_{\beta} \rightarrow [2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$

Al mismo tiempo denotaron la $[322]_{\beta}$ como la línea invariante en el plano (011), así como el $(\bar{1}\bar{1}3)$ como el plano de hábito. Sin embargo, el trabajo experimental efectuado por los mismos investigadores (Graun y Christian) mostró ser el

(0.468, 0.488, 0.737) el plano de hábito.

1.2.- Parámetros de red.

1.2.1. Efecto de la temperatura.

Lloyd⁷ ha medido los parámetros de red de un cristal simple de zirconio alfa desde la temperatura ambiente hasta los 860°C con un interferómetro de dilatación. Este método resultó ser mucho más rápido y confiable que la técnica por difracción de rayos X, ya que las muestras no se encontraron sujetas a errores por contaminación durante los largos tiempos de exposición a los rayos X. Los resultados se muestran en la fig. 1. Cabe aclarar que Lloyd usó como constantes de referencia los valores obtenidos por Lichter⁸ a temperatura ambiente, ya que la técnica da cambios en la dimensión y no valores absolutos.

De esta forma la combinación de las constantes de referencia (Lichter) con los datos de Lloyd, dan una descripción muy precisa de la dependencia de los parámetros de red con la temperatura de acuerdo a:

$$\begin{aligned}a_o(T^{\circ}\text{C}) &= 3.23118 + 16.626 \times 10^{-6} (T-25) \\c_o(T^{\circ}\text{C}) &= 5.14634 + 47.413 \times 10^{-6} (T-25) - 32.859 \times 10^{-9} \\&\quad (T-25)^2 + 95.161 \times 10^{-12} (T-25)^3 - 50.722 \times 10^{-15} \\&\quad (T-25)^4.\end{aligned}$$

Por otra parte la relación axial (c/a) muestra un incremento no lineal con la temperatura, como se muestra en la fig. 2 en base a:

$$c/a(T^{\circ}\text{C}) = 1.59271 + 6.283 \times 10^{-6} (T-25) - 9.628 \times 10^{-9} (T-25)^2 +$$

$$+ 28.981 \times 10^{-12} (T-25)^3 - 15.698 \times 10^{-15} (T-25)^4.$$

Couterne y Cizerón⁸ empleando la dilatometría de poli-
cristales determinaron, en alambres estirados en caliente, -
los principales coeficientes de expansión térmica, a partir de
los cuales tanto la relación axial (c/a) como los parámetros
de red fueron determinados (utilizando para ello como punto
de referencia los valores de Russell a temperatura ambiente)
fig. 3. Hay que aclarar que los datos dilatométricos se usa-
ron para el cálculo de los parámetros de red debido a que -
las muestras se comportaron como cristales pseudo-simples y
a que la textura de los mismos se determinó cuantitativamen-
te.

1.2.2.- Efecto de solutos.

Oxígeno.

El efecto del oxígeno sobre los parámetros de la fase -
alfa fué resumido por Treco¹⁰, cuyos trabajos han sido repor-
tados por Lustman y Kerse¹¹ así como también por Miller¹².

Lichter⁸ en sus investigaciones ha relacionado los pará-
metros de red y el volumen atómico con el contenido de oxíge-
no (sobre el rango de 0 a 5% en peso) por medio de las si-
guientes ecuaciones:

$$a_o = 3.23168 + 0.1099 (\% \text{ en peso}) \pm 0.00019 \text{ \AA}$$

$$c_o = 5.14764 + 0.2077 (\% \text{ en peso}) \pm 0.00039 \text{ \AA}$$

$$v_o = 23.278 + 2.54 (\% \text{ en peso}) \pm 0.0046 \text{ \AA}^3$$

Por otra parte Helmberg y Magneli¹³ observaron un máxi-
mo en la curva para a_o alrededor de $ZrO_{0.25}$ mientras que pa-

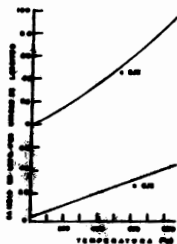


Fig. 1. Dependencia de la temperatura de los parámetros de red de zirconio alfa.

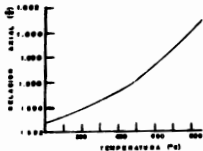


Fig. 2. Dependencia de la temperatura de la relación c/a de zirconio alfa.

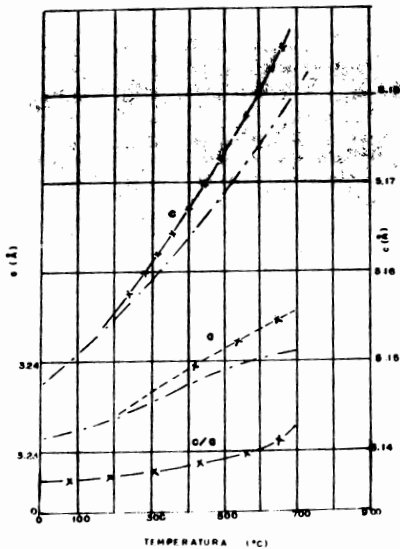


Fig. 3. Dependencia de la temperatura de los parámetros de red y relación c/a (Furnell - X -; Couture y Cizeron — —).

ra c_o se observó un incremento continuo con incrementos en el contenido de oxígeno fig. 4.

Nitrógeno.

Grosier¹⁵ ha encontrado que los parámetros de red de la fase alfa aumentan linealmente conforme el contenido de nitrógeno aumenta hasta el límite de la solubilidad (alrededor de 3.8% en peso a temperatura ambiente). Los datos se muestran en la fig. 5.

Hidrógeno.

Aunque la estructura del cristal y las constantes de red de los hidruros del zirconio han sido ampliamente estudiados, los efectos del hidrógeno sobre los parámetros de red de la fase alfa no son bien conocidos. Espagno¹⁵ ha reportado algunos datos (fig. 6), que muestran un incremento lineal de los cambios relativos del parámetro a_o conforme el contenido de hidrógeno aumenta hasta el límite de solubilidad a cada temperatura estudiada. Por otra parte Beck¹⁶ reportó un valor de $a_o = 3.2335 \text{ \AA}$, $c_o = 5.1520 \text{ \AA}$ y $c/a = 1.593$ para la fase alfa sobresaturada de hidrógeno.

Niobio.

Richter y colaboradores¹⁷ han estudiado el efecto del niobio sobre las constantes de red en muestras de zirconio (fase alfa) mantenidas durante 5 días a 590°C (temperatura a la que el niobio presenta en la aleación Zr-0.6% en peso de Nb la máxima solubilidad en la fase alfa) y templadas posteriormente en agua. La estructura templada evitó una deter-

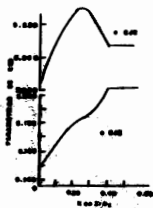


Fig. 4. Parámetros de red de soluciones Zr-O.

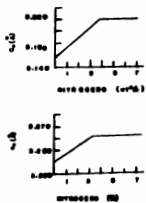


Fig. 5. Efecto de nitrógeno en parámetros de red de zirconio alfa.

minación precisa de los parámetros de red, pero a pesar de -
esto se observó que el niobio disminuyó tanto la a_0 como la
 c_0 , fig. 7. Sin embargo cuando se compararon resultados obte-
nidos en la aleación Er-1% en peso de Nb (1.5931) con el del
zirconio puro (1.5926) no se observó un cambio significati-
vo en la relación axial (c/a).



Fig. 6. Influencia del hidrógeno en cambios relativos de a_0 .

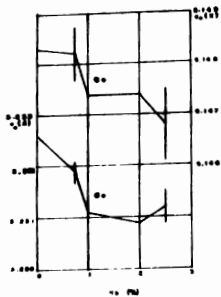


Fig. 7. Parámetros de red de aleaciones Zn-Nb.

II.- DEFORMACION Y TEXTURA.

2.1.- Deformación.

2.a. Deslizamiento (Slip).

Los primeros estudios realizados por Rapperport¹⁸ sobre la deformación de un cristal simple de zirconio (Zr alfa), - mostraron que el deslizamiento durante una deformación por tensión a temperatura ambiente ocurre sobre los planos $\{10\bar{1}0\}$ en la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, fig. 8.

Posteriormente Rapperport y Hartley¹⁹ ampliaron el rango de temperaturas de deformación, desde 77°K hasta 1075°K - encontrando el sistema de deslizamiento $\{10\bar{1}0\} [12\bar{1}0]$ reportado por Rapperport para deformaciones a temperatura ambiente.

En ambos casos no se encontró evidencia alguna de deslizamiento sobre el plano basal.

2.b. Maclado (Twinning)

El consenso general de opiniones^{18, 20-22} muestra que son 3 los planos más comunes sobre los que ocurre una deformación por maclado:

a). Bajo tensión. Sobre los planos $\{10\bar{1}2\}$ y $\{11\bar{2}1\}$

a lo largo de la dirección $[0001]$, figs. 9 y 10

Rapperport y Hartley¹⁹ estudiaron el efecto de la temperatura sobre el maclado y encontraron que los planos de macla tanto a bajas (77°K) como a altas temperaturas (575°K y 1075°K) eran los mismos que se observaban a temperatura am-

biente, detectándose sin embargo una variación tanto del espesor de la macla como de la "frecuencia" de ésta con respecto a la temperatura, fig. 11 y fig. 12.

Por otro lado Reed-Hill^{22,23} reportó que el plano de macla $\{10\bar{1}2\}$ después de deformaciones grandes presenta un aspecto lenticular pudiendo ser delgado y de lados paralelos a deformaciones bajas fig. 13a. Así mismo el plano de macla $\{11\bar{1}1\}$ siempre es de lados paralelos extendiéndose a través del límite de grano, fig. 13b, causando desplazamientos de este último fig. 13c.

2.2. Textura.

Se sabe que cuando el material es deformado plásticamente (durante las operaciones de conformado) una textura es desarrollada, presentando una gran influencia en el comportamiento mecánico del material.

Cheadle y Evans²⁴ han realizado estudios acerca de las texturas desarrolladas durante la fabricación de tubos de aleaciones de zirconio, encontrando en estos que cuando la deformación de los granos alfa ocurre por deslizamiento el polo basal no experimenta rotación alguna, fig. 14a, sin embargo cuando este se encuentra cerca del eje de tensión y la deformación ocurre por maclado, la proporción de granos con su polo basal cercano a dicho eje, es reducida debido a las diferentes orientaciones que se presentan en la macla, Fig. 14b.

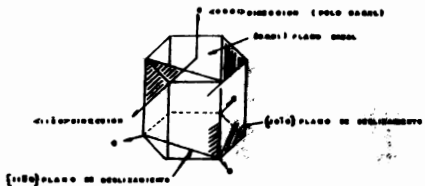


Fig. 8.

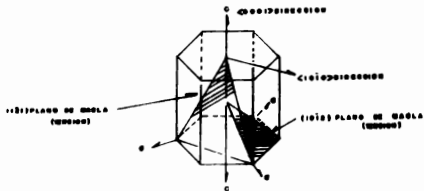


Fig. 9.

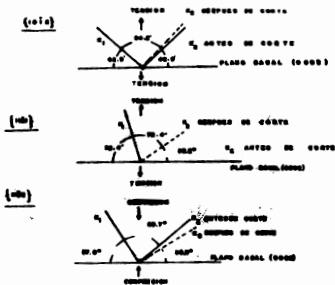


Fig. 10. Las tres formas mas comunes de maclado en el zirconio.

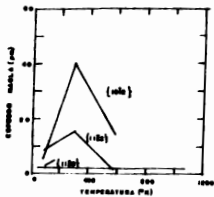


Fig. 11. Variación del espesor de la macla con la temperatura.

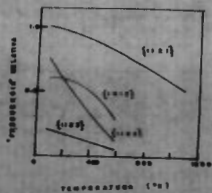


Fig. 12. Variación de la frecuencia del maclado con la temperatura.



Fig. 13 a.



Fig. 13 b.



Fig. 13 c.

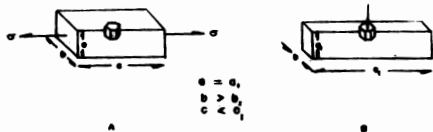


Fig. 14 a. Textura de una muestra cuando la deformación ocurre por deslizamiento.

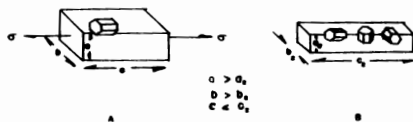


Fig. 14 b. Textura de una muestra cuando la deformación ocurre por machado.

Por otro lado se ha observado que cuando las aleaciones de zirconio son laminadas, la textura desarrollada presenta el plano basal de la fase alfa perpendicular a la dirección del laminado, con una orientación de 40° con respecto a la dirección normal de la lámina, fig. 15.

2.2.a. Efecto de la temperatura de deformación.

Cheedle y Ellis¹⁰ han reportado la inexistencia de efecto alguno de la temperatura sobre la textura desarrollada, cuando la temperatura de deformación del material corresponde a la región de la fase alfa, sin importar el tiempo de permanencia.

Por el contrario, en las aleaciones Zircaloy-2 y Zr-2.5% Nb los granos de beta que transformaron a alfa durante enfriamientos lentos a partir de la región bifásica ($\alpha + \beta$) - fig. 16 y 17, adquirieron la misma textura desarrollada por los granos de alfa durante la deformación en la región mencionada.

Sin embargo cuando las mismas aleaciones fueron deformadas dentro del campo de la fase beta y enfriadas posteriormente, la nucleación de alfa ocurrió en los límites de grano de beta, quedando así su orientación con respecto a la beta expresada por la relación de Burgers:

$$\{0001\}_{\alpha} // \{110\}_{\beta} \text{ y } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\beta}$$

2.2.b. Efecto del tratamiento térmico.

Se ha observado que al encontrarse los granos de alfa en la condición de laminado, estos presentan una textura de

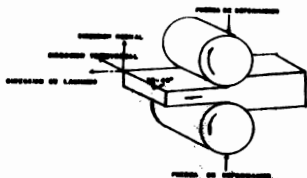


Fig. 15. Textura desarrollada -

cuando la placa es laminada.

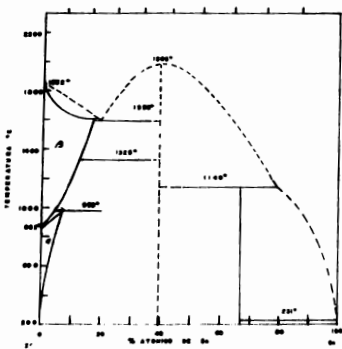


Fig. 16. Diagrama de fase: de e-

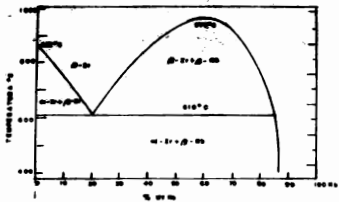


Fig. 17. Diagrama de fases de e-
 quilibrio Zr-Nb.

fibra a lo largo de la dirección $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, pero cuando recristalizan, una rotación de 30° con respecto al eje "c" ocurre, presentando ahora una nueva textura de fibra a lo largo de la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Cuando el zirconio y el Zircaloy-2 son deformados en frío, ambos recristalizan fácilmente al ser calentados entre los 600 y los 800°C . Sin embargo a este rango de temperaturas el Zr-2.5\% Nb se encuentra dentro de la región bifásica ($\alpha+\beta$), fig. 17, por lo que durante el calentamiento hasta dichas temperaturas, la matriz beta aísla los granos de alfa impidiéndoles de esta forma un cambio en su orientación y provocando durante un enfriamiento lento a partir de la región ya mencionada que la fase beta transforme a alfa por nucleación y crecimiento sobre los granos ya existentes de alfa, sin que se provoque cambio alguno en la textura. Por otro lado, cuando la misma aleación fué calentada a 575°C durante varias horas, ésta adquirió una textura de fibra a lo largo de la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Por otra parte se puede generalizar que cuando las aleaciones de zirconio son calentadas dentro de la región de la fase beta, la orientación de los granos en ésta con respecto a la de los granos originales de alfa, se encuentra expresada por la relación de Burgers, aplicada también a la transformación de beta a alfa a partir de la región ya mencionada durante el enfriamiento. Por el contrario si las aleaciones son calentadas hasta la fase beta, los granos de alfa que re

crystalizan y transforman a beta, son rotados 30° con respecto al eje "c" produciéndose una nueva textura en la fase beta. De aquí que la textura de los granos de alfa después de la secuencia de transformación alfa-beta-alfa es diferente - al ocurrir una recristalización.

crystalizan y transforman a beta, son rotados 30° con respecto al eje "c" produciéndose una nueva textura en la fase beta. De aquí que la textura de los granos de alfa después de la secuencia de transformación alfa-beta-alfa es diferente - al ocurrir una recristalización.

III.- RECUPERACION, RECRISTALIZACION Y CRECIMIENTO
DE GRANO.

3.1. Recuperación.

Los estudios realizados acerca del proceso de recuperación en el Zr y sus aleaciones han sido muy limitados debido tanto a las bajas temperaturas de recristalización como a la rápida cinética de la misma.

Trenco²⁶ ha señalado el principio de la recuperación a temperaturas inferiores a los 500°C por medio de técnicas de Rayos X. Sin embargo, Gaunt y Christian² encontraron que debido a que la recristalización comienza rápidamente entre los 450 y 500°C, el fenómeno de recuperación queda enmascarado. Por otro lado Hérenguel, Whitwham y Boghen²⁷ observaron en Zircaloy-2 una pre-recristalización de ablandamiento, atribuida (por diversos investigadores) a una recuperación, aunque ningún estudio de este fenómeno por sí mismo fué desarrollado.

Gray²⁸ ha estudiado ampliamente los procesos de recuperación, recristalización y crecimiento de grano mediante el uso de técnicas metalográficas y difracción de rayos X así como de mediciones de dureza y resistividades eléctricas, considerando el trabajado en frío, la temperatura y el tiempo. De esta manera encontró, en Zr esponja laminado en frío (con 10, 25 y 50% de deformación) y recocido entre los 300 y

800 °C durante 10 y 1000 minutos, que la recuperación era el primer mecanismo en la restauración de las propiedades de las muestras con los más bajos niveles de trabajado en frío.

Por otra parte DeSalvo y Sigani¹⁹ han estudiado el fenómeno de la recuperación en dos muestras de Zr con diferente pureza y laminadas en frío (90% de deformación) midiendo las resistividades eléctricas de las mismas a cada temperatura.

Las curvas de recuperación isocrona para ambos grados de pureza 99.5% y 99.95% Zr, se muestran en la fig. 13 y 19 respectivamente. Para la muestra con 99.5% Zr se determinaron dos zonas:

a).- La primera se extiende desde los 20 hasta los 315°C y tiene una energía de activación variable entre 1.00 y 1.85 eV. El mecanismo de recuperación se atribuyó a un reordenamiento de dislocaciones.

b).- La segunda se localiza desde los 475°C hasta los 525°C y corresponde a la recristalización. La energía de activación siendo de 2.30 ± 0.25 eV.

Para la muestra con 99.95% Zr se encontraron dos regiones:

a).- Una alta localizada a partir de los 325°C, con una energía de activación de 1.70 eV (debida probablemente al efecto de la migración de impurezas sobre el límite de grano).

b).- Una región previa a la recuperación, que se extiende a los 100°C, caracterizada por una energía de activación (relativamente constante) de 1.35 eV.

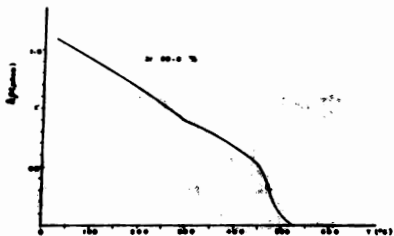


Fig. 18. Curva de recuperación isocrona para zirconio 99.5% laminado en frío 80% de deformación a temperatura ambiente.

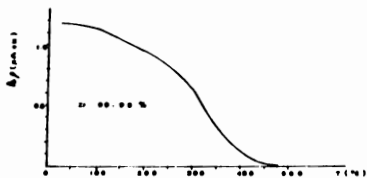


Fig. 19. Curva de recuperación isocrona para zirconio 99.95% laminado en frío 80% de deformación a temperatura ambiente.

En los últimos años numerosos estudios sobre la recristalización del Ir han sido realizados. En ellos^{20,21,22} se ha puesto de manifiesto la relación de la temperatura a la cual comienza dicho proceso, con el tiempo, la pureza del material y la cantidad de trabajo en frío.

Johnson²³ al estudiar el efecto de "pequeños tiempos" de recocido, sobre dos muestras de zirconio esponja laminadas en frío (25 y 65% de deformación), encontró una considerable recristalización así como una disminución de los valores del límite elástico de 80 000 lb/m² a 42 000 lb/m² en la muestra con 25% de deformación recocida a 800°C durante un cuarto de minuto. Así los resultados de Johnson indican que entre los 750 y 800°C son suficientes pequeños tiempos de recocido para eliminar los efectos del trabajado en frío, por lo que en los procesos comerciales no se requieren largos tiempos de recocido a mas bajas temperaturas.

Por otro lado Hérenguel y sus colaboradores²⁷ han estudiado el proceso de recristalización en Zircaloy-2 laminado en frío con 50% de deformación. En la fig. 20 se presentan las curvas obtenidas en dicho estudio; en ellas se puede apreciar que el proceso de recristalización para tiempos de recocido de 30 minutos comienza aproximadamente a los 500°C mientras que para tiempos de recocido de 24 horas el mismo proceso principia alrededor de los 450°C.

El efecto de solutos (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Ir, y Pt) sobre la recristalización ha sido estudiado por Abramson²¹. El utilizó la aparición de los granos recristalizados en muestras recocidas entre los 250 y 300°C después de haber sido deformadas en frío como principio de la recristalización, encontrando en forma general un incremento de la temperatura de recristalización con la cantidad de soluto. De igual forma se ha observado en trabajos realizados sobre Zircaloy-2 y Zircaloy-3 que el estaño incrementa ligeramente la temperatura de recristalización sobre la del zirconio puro.

Cambios muy ligeros en la temperatura de recristalización de aleaciones diluidas del orden de 10°C ó menos, han sido detectados sobre el rango de temperatura estudiado por Abramson.

Bush y Kemper²² al igual que Hérenquel²⁷ han observado un endurecimiento secundario a 450°C en Zircaloy-2 laminado en frío, relacionado probablemente a la precipitación de una línea de dispersión de compuestos intermetálicos.

3.3. Crecimiento de grano.

3.3.a. En zirconio no aleado.

En la fig. 21 se muestra el tamaño del grano tanto en Zr Van Arkel como en Zr esponja como una función de la deformación, ambas muestras fueron recocidas a 800°C durante dos horas. Es de interés notar que a pesar que el Zr Van Arkel presentó los valores más bajos de deformación crítica tuvo los

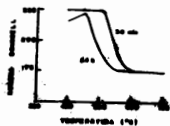


Fig. 20. Comportamiento de la
 recrystalización del Zircaloy-2 laminado en frío con 50%
 de deformación.

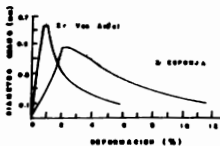


Fig. 21. Efecto de la deformación
 sobre el crecimiento de grano: zirconio recocido dos horas
 a 800°C.

valores más altos de tamaño de grano.

Gray²⁸ utilizando la relación $D = kt^n$, (en donde D es el diámetro del grano en mm, t el tiempo de recocido y k = constante) reporta un valor de 0.07 para n en el Zr esponja trabajado en frío con 50% de deformación y recocido a 800°C durante 100 minutos. Cabe aclarar que este valor es considerablemente menor a los reportados previamente con excepción del encontrado por Treco²⁸ para el Zr Van Arkel.

Por otro lado se ha observado que la cinética de crecimiento de grano puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$I = Kt^n$$

en donde:

I = diámetro medio

K = variable que depende de la temperatura por la relación de Arrhenius

t = tiempo

n = constante (sin embargo el valor de esta varía ligeramente con la temperatura, por ejemplo a 600°C tiene un valor entre 0.15 y 0.17, mientras que a 800°C presenta un valor entre 0.23 y 0.25).

Si se observa la fig. 22 en donde K es graficada de acuerdo a la relación de Arrhenius y además se toman en cuenta los valores de energía de activación tanto para el Zr esponja (16.3 Kcal/mol) como para el Zr Van Arkel (20 Kcal/mol) - podrá comprenderse mejor el porqué el Zr Van Arkel puede in-

ducir crecimientos muy grandes en los cristales (por ejemplo sobre 37 μ m para el ciclo térmico de transformación alfa-beta). Al mismo tiempo la marcada diferencia entre las velocidades de crecimiento de grano en el Zr Van Arkel y en el Zr esponja pueden ser relacionadas a la naturaleza de los límites de grano, siendo altamente irregular en ambos tipos de Zr.

Higgins y Soo¹⁵ usando el ciclo térmico de transformación: 6 horas a 1200°C - 4 días a 800°C (el cual repitieron tres veces) encontraron que el tamaño de los granos alfa depende del tamaño de los granos beta.

3.3.b. En las aleaciones de zirconio.

El crecimiento de grano en las aleaciones de Zr, principalmente en aquellas que presentan una segunda fase es mucho más restrictivo que en el metal no aleado.

Brokes¹⁶ ha medido el tamaño de grano en función de la temperatura para Zr esponja y Zircaloy-3 (ambos con una deformación igual a la deformación crítica) fig. 23. Una vez más la aleación mostró tamaños de grano más pequeños que los obtenidos en el metal puro, siendo probablemente la presencia de una segunda fase la que inhibe el crecimiento de dichos granos. Así mismo el crecimiento de granos en Zircaloy-2 a tamaños muy grandes es difícil debido a la presencia de compuestos intermetálicos (que nuevamente restringen el ya mencionado crecimiento).

Nasir y Bray¹⁷ mediante el empleo de tratamientos térmicos de templado (a partir de la fase beta) y recocido (en la

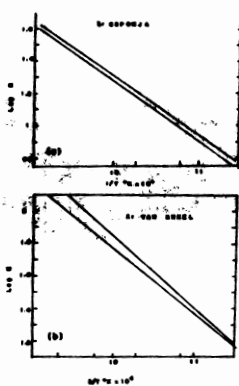


Fig. 22. Dependencia de la constante de crecimiento de grano con la temperatura para: (a) zirconio esponja, (b) zirconio Van Arkel.

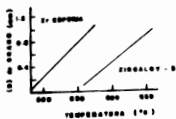


Fig. 23. Efecto de la temperatura sobre el tamaño de grano en la deformación crítica.

parte alta de la región de la fase alfa durante largos tiempos) han logrado eliminar la fase θ . En dicho tratamiento de temple han observado que los granos grandes de beta se rompen (fragmentan) en granos más pequeños (subgranos), que al ser sometidos a recocidos durante largos tiempos en la región de la fase alfa recristalisan y crecen hasta alcanzar diámetros del orden de 2 a 4 μ m.

IV.- TRANSFORMACIONES DE FASE.

4.1. Transformaciones atómicas.

Se ha observado en el Ni y sus aleaciones que tanto la martensita, designada por α' , como la fase ϵ son el resultado de una descomposición atómica de la fase δ (estructura - FCC).

4.1.a. Martensita.

La transformación martensítica está caracterizada por una temperatura M_s , a la cual la reacción comienza durante el enfriamiento. Esta temperatura es una función de la composición, abatiéndose generalmente con incrementos de solutos sustitucionales, mientras que puede aumentar ó disminuir con incrementos de solutos intersticiales.

En la fig. 24 se presentan los datos obtenidos por varios investigadores, mostrándose la M_s como una función de la composición.

Se ha observado que el efecto de Ti , estudiado por Duzev^{22} y Gridnev^{23} , es mínimo en comparación con el de los más elementos investigados. Por otro lado Douglass^{24} al no observar martensita en la aleación Er-20\% U concluyó que la M_s en este tipo de aleaciones se abate rápidamente entre contenidos de 14 y 20% hasta caer en temperaturas por debajo de la ambiente para contenidos mayores al 20% U. La temperatura M_s no ha sido determinada exactamente para las aleaciones bi

narias Zr-Nb, sin embargo Cometto y Hehemann¹ han reportado la formación de martensita cuando la aleación Zr-5% Nb fue templada, mientras que en la aleación Zr-7% Nb con el mismo tratamiento fue observada tanto β retenida como una pequeña evidencia de ω . De esta forma se asumió que en las aleaciones Zr-Nb con contenidos del 6% de Nb la Ms cae a temperaturas inferiores a la ambiente. Los efectos del Cu y Mo han sido reportados por Picklesimer² y Domagala³, respectivamente, pero debido al número limitado de aleaciones estudiadas (2 y 1) solo se ha reportado que ambos elementos presentan una fuerte influencia en el valor de Ms.

Los efectos de la velocidad de enfriamiento sobre la transformación tanto en Zr puro como en las aleaciones Zr-Nb han sido estudiados por Stewart y colaboradores⁴, encontrándose un abatimiento en la temperatura de transformación $\beta \rightarrow \alpha$ de alrededor de 100°C para una velocidad de enfriamiento de 3000°C/seg. El efecto de la velocidad de enfriamiento es ilustrado en la fig. 25.

4.1.b. Fase omega (ω)

La fase ω ha sido encontrada en las aleaciones Zr-Mo con contenidos de 5.4% de Mo ó más por Robinson⁵, Petrova⁶, Domagala y colaboradores³. Sin embargo el sistema Zr-Nb ha recibido un mayor énfasis debido probablemente a que éste ofrece un amplio rango de estructuras y propiedades. De esta forma ω ha sido observada en dichas aleaciones sobre el rango de 7 a 15% de Nb por un número considerable de investiga-

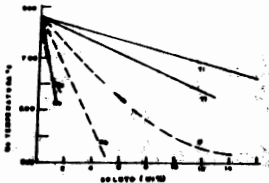


Fig. 24. Efecto de la composición sobre la temperatura M_s .

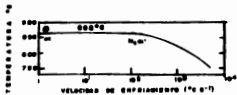


Fig. 25. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la transformación $\alpha \rightarrow \beta$.

dores.

Behamann¹⁶ y Cometto¹⁷ encontraron que la composición de ω dependía de la aleación cuando ésta se formaba atómicamente; debido a que la rápida transformación no dió tiempo para que un ajuste en la composición ocurriera (transformación adifusional). Por otro lado se ha observado que adiciones de Nb retrasan el comienzo de la transformación, ω , como una función tanto del estado en que la fase ω se forma atómicamente en el enfriamiento como de la composición. De esta forma el valor de ω , para la aleación Zr-8% Nb fué dado alrededor de los 450°C.

Cuando la aleación Zr-2.4% Cu fué templada en agua Courterne y colaboradores¹⁸ observaron tanto la presencia de beta retenida así como de ω que presentó un valor de $a = 5.04 \text{ \AA}$, $c = 3.14 \text{ \AA}$ de parámetros de red, con una relación $c/a=0.624$.

Hatt y Roberts¹⁹ así como Petrova²⁰ han encontrado en las aleaciones Zr-V formación atómica de ω así como también Grodnev²¹ en las aleaciones Zr-Ti, Petrova²² y Savitsky²³ en Zr-Re y Robinson²⁴ en las aleaciones Zr-Nb-Sn y Zr-Mo-Sn.

4.2. Transformación isotérmica.

4.2.a. Aleaciones Zr-Sn y Zr-Ti.

Domagala, Levinson y McPherson²⁵ encontraron al tratar de determinar la cinética de transformación de las aleaciones Zr-Ti y Zr-Sn, que no era posible la construcción de curvas TTT para estas aleaciones debido a la rápida descomposi-

ción de la fase beta, a partir de la cual una estructura acicular es obtenida. Por otra parte los solutos de la fase beta fueron retenidos generalmente en la red de alfa ocurriendo tanto una saturación como una distorsión de la misma, características indudables de α' . Por otro lado ninguna evidencia directa de Zr y Sn fue detectada, aunque una segunda fase (finamente dispersa) fue encontrada sin ser identificada.

4.2.b. Aleaciones Zr-Mo.

Domagala y colaboradores⁵³ construyeron las curvas TTT para 4 aleaciones Zr-Mo, de las cuales 2 se presentan en la Fig. 26 a y b. Es de interés observar que conforme el Mo es incrementado la descomposición de beta es retardada, así como la precipitación de $ZrMo_2$ subsecuente a la de alfa. De la misma forma es de interés notar la formación de la fase ω en el diagrama TTT del Zr-5.4% Mo.

4.2.c. Zircaloy-2.

Östberg⁵⁴ ha determinado la curva TTT para zircaloy-2, estudiando además la variación de la microestructura con el tratamiento térmico⁵⁵. De esta curva el estudio de la transformación ha revelado 2 "narices" a una alta temperatura (alrededor de los 870 °C) para la formación de alfa, y otra a bajas temperaturas (alrededor de los 650 °C) para la precipitación de χ (un compuesto que más tarde Östberg⁵⁶ encontró - que contenía de 5 a 6% de hierro, 0 a 2% de cromo, 4 a 9% de níquel y 4.5% de estaño). A bajas temperaturas la región $\alpha + \beta$ disminuyó en tal forma que la transformación de beta a

alfa sobresaturada ocurrió muy rápido, al mismo tiempo a temperaturas por abajo de los 500°C ninguna región $\alpha+\beta$ fue observada.

Retención de beta.

La retención de beta durante el enfriamiento ha sido estudiada específicamente por Petrova¹⁶ para Zr-V, Zr-Nb, Zr-Mo y Zr-Nb, mientras que Douglas¹⁷ lo ha hecho para Zr-U. En tales estudios se ha encontrado que concentraciones mínimas de los elementos aleados se requieren para retener beta, por ejemplo Zr-20% U; Zr-15% Nb; Zr-5% Mo. No ha sido posible la retención de 100% de beta en las aleaciones Zr-V y Zr-Re (Petrova¹⁶).

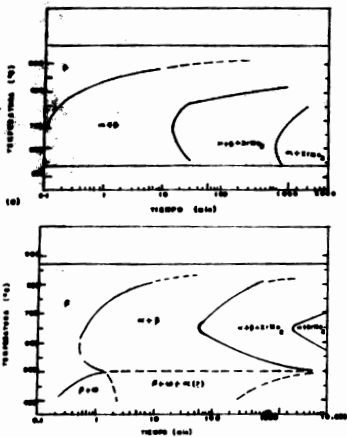


Fig. 26. Curvas TTT para:

(a) Zr-1.3% Mo, (b) Zr-5.4% Mo.

V.- PARTE EXPERIMENTAL.

I).- Corte de las muestras.

Las muestras de Zircaloy-4 utilizadas en los tratamientos térmicos fueron obtenidas de la siguiente manera:

De un tubo de Zircaloy-4 ($d_{\text{interno}} = 8 \text{ cm}$ $d_{\text{externo}} = 7 \text{ cm}$ espe-
 $\text{sor de pared} = 1 \text{ cm}$) se cortó una rodaja de 4 cm de longitud a partir de la cual y como se indica en la fig. 27 se obtuvieron dos piezas, prensadas posteriormente, a fin de tener placas, de las que se cortaron cubos de 1 cm de arista, fig. 28.

II).- Tratamiento térmico.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo sin "atmósfera protectora ó enfundado". En la tabla 1 se presentan con sus respectivos tiempos de permanencia.

La capa de óxido formada en las muestras durante los tratamientos fué poco adherente¹ eliminándose totalmente en el desbaste previo a su preparación metalográfica. Dicho desbaste se realizó en una desbastadora de banda (lija 240).

III).- Preparación de las muestras.

Para su observación metalográfica se prepararon de acuerdo a la siguiente técnica^{52, 53}:

El montaje se llevó a cabo, una vez eliminada la capa de óxido en baquelita y lucita (indistintamente). Posteriormente el desbaste se realizó sobre lijas de carburo de sili-

cio en la secuencia 240-320-400-600 (empleándose agua como lubricante).

Debido a que el método convencional de pulido mecánico ha mostrado ser inadecuado para la preparación de la superficie de las muestras varios métodos de "pulido-ataque" han sido desarrollados. El método utilizado fue el siguiente:

A).- Sobre el plato giratorio (velocidad aproximada 500 rpm) revestido de un paño "microcloth" se aplicaron: 5 ml de la solución abrasiva (2 a 5 g de alúmina de $0.3 \mu\text{m}$ diluida en aproximadamente 150 ml de agua) y de 2 a 5 gotas de la solución ácida (250 ml de agua, 22 ml de ácido nítrico, 3 ml de ácido fluorhídrico). Posteriormente las muestras se movieron (sobre el mismo) en el sentido de las manecillas del reloj; cuidando siempre que la presión entre éstas y el paño fuese moderada, a fin de obtener una superficie libre de rayaduras y material distorsionado. Por otro lado, se removieron del paño cada medio minuto y lavaron con agua fría a corriente para evitar un sobreataque. En igual forma el paño se lavó cada tres minutos evitándose cambios en la concentración del reactivo de ataque.

B).- Se realizó en la misma forma que A, solo que la solución abrasiva se preparó con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$.

Finalizado el "pulido-ataque" las muestras se lavaron con una solución jabonosa caliente y secaron con alcohol, a fin de eliminar cualquier traza de ácido o abrasivo sobre las mismas quedando listas para el ataque, que se llevó a ca

bo de la siguiente forma:

La muestra se frotó suavemente con un algodón humedecido en la solución de ataque (45 ml de ácido nítrico, 45 ml de agua, 8 ml de ácido fluorhídrico) por espacio de tres segundos hasta obtener una superficie brillante en los siguientes casos:

Normalizado

Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (horas)
800	1
600	2
600	1
600	1/2

Recocido

875	1
600	1

Templado

(H₂O)

600	1
-----	---

incluyendo las no tratadas. Mientras que para el resto (tabla I) el tiempo de ataque fué de 5 seg (hasta obtener una superficie "macroatacada").

Una vez lavadas con agua corriente y secadas con alcohol, las microestructuras obtenidas se observaron y fotografiaron en un microscopio marca Reichert de cámara automática NeF_2 - utilizándose en el microscopio 2 objetivos: 40/0.55 y 16/0.25 así como un ocular PK 8x; mientras que en la cámara se utilizó un ocular 6.3x con selector de campo de medición amplia. Obteniéndose de esta forma un aumento total de 630x (cuando -

se usó objetivo 40/0.55) y 252x (con objetivo 16/0.25).

Finalmente se determinaron las microdurezas de cada una de las muestras por medio de un durimet marca Leitz Wetzlar (pequeño escleroscopio). La carga empleada fué de 115 g.



Fig. 27

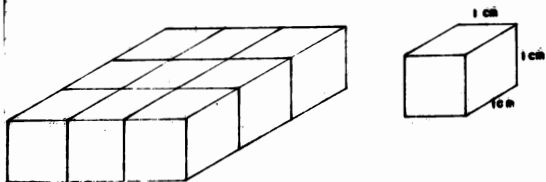


Fig. 28.

TABLE I.

Recocido	
temperatura (°C)	tiempo de permanencia (horas)
1000	1
875	1
600	1
Normalizado	
temperatura (°C)	tiempo de permanencia (horas)
1000	2
1000	1
1000	1/2
800	1
600	2
600	1
600	1/2
Templado	
(H ₂ O)	
temperatura (°C)	tiempo de permanencia (horas)
1000	1
875	1
600	1
Templado y revenido (enfriadas en aire después del revenido)	
temperatura (°C)	tiempo de permanencia (horas)
1000	1
800	1/2
1000	1
700	1/2
1000	1
600	1/2
1000	1
500	1/2
Templado y revenido (enfriadas en agua después del revenido)	
temperatura	(horas)
1000	1
800	1/2
1000	1
600	1/2
1000	1
500	1/2

VI).- RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se presentan los resultados obtenidos en forma de micrografías.

Fig. 29. Material de lleada (sin ningún tratamiento - térmico). Granos de alfa equiaxial con maclas de deformación. Examen con luz polarizada. 630x.



Fig. 30. Recocido a partir de 1000°C con una hora de permanencia. Láminas de alfa Windmannstatten muy grandes. Examen con luz polarizada 630 x.

Fig. 31. Recocido a partir de 1000°C con una hora de permanencia. Láminas de alfa Windmannstatten muy grandes en una matriz de estructura insoluble³⁴ (zonas oscuras). Examen con luz normal y filtro verde 252x.



Fig. 32. Recocido a partir de 875°C con una hora de permanencia. Granos de alfa tendientes a formar láminas. Examen con luz polarizada 630x.

Fig. 33. Recocido a partir de 600°C con una hora de permanencia. Grano alfa equiaxial y macla de formación. Examen con luz polarizada. 630 x.



Fig. 34. Normalizado a partir de 1000°C con dos horas de permanencia. Láminas de alfa Widmannstätten. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 35. Normalizado a partir de 1000°C con dos horas de permanencia. Láminas de alfa Widmannstätten en una matriz de estructura insoluble⁵⁴ (zonas oscuras). Examen con luz normal y filtro verde. 630x.



Fig. 36. Normalizado a partir de 1000°C con una hora de permanencia. Estructura de láminas de alfa - Widmannstatten. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 37. Normalizado a partir de 1000°C con media hora de permanencia. Estructura de láminas delgadas y finas de alfa Widmannstatten. Examen con luz polarizada. 630x.



Fig. 38. Normalizado a partir de 1000°C con media hora de permanencia. Láminas de alfa Widmannstatten en una matriz de estructura insoluble³⁴ (zonas oscuras). Examen con luz normal y filtro verde. 630x.

Fig. 39. Normalizado a partir de 800°C con una hora de permanencia. Estructura de grano alfa equiaxial. Examen con luz polarizada. 630x.





Fig. 42. Normalizado a partir de 600°C con una hora de permanencia. Estructura de grano alfa. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 43. Normalizado a partir de 600°C con media hora de permanencia. Estructura de grano alfa. Examen con luz polarizada. 630x.



Fig. 44. Templado en agua a partir de 1000°C con una - hora de permanencia. Estructura acicular de alfa formada durante la transformación $\beta + \alpha$ en el temple. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 45. Templado en agua a partir de 875°C con una hora de permanencia. Alfa insoluble (en forma de grano) en una matriz de beta transformada⁵⁴ (estructura acicular de alfa formada durante la - transformación $\beta + \alpha$ en el temple). Examen con - luz polarizada. 630x.

Fig. 44. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia. Estructura acicular de alfa formada durante la transformación $\beta + \alpha$ en el temple. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 45. Templado en agua a partir de 875°C con una hora de permanencia. Alfa insoluble (en forma de grano) en una matriz de beta transformada⁵⁴ (estructura acicular de alfa formada durante la transformación $\beta + \alpha$ en el temple). Examen con luz polarizada. 630x.

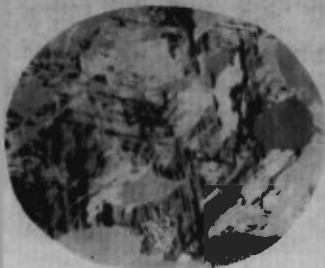


Fig. 46. Templado en agua a partir de 600°C con una hora de permanencia. Estructura de grano alfa - con macias de deformación. Examen con luz polarizada. 630x.



Fig. 47. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 800°C con media hora de permanencia. Estructura de láminas de alfa Widmannstätten. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 48. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 800°C con media hora de permanencia. Láminas de alfa Widmannstätten en una matriz de estructura insoluble¹⁴ - (zonas oscuras). Examen con luz normal y filtro



Fig. 49. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 700°C con media hora de permanencia. Estructura de grano alfa tendiendo a formar láminas, posible presencia de hidruros (ver Fig. 50) Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 50. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 700°C con media hora de permanencia. Posible presencia de hidruros⁴¹ en forma de laminillas negras. Examen con luz normal y filtro ámbar. 630x.

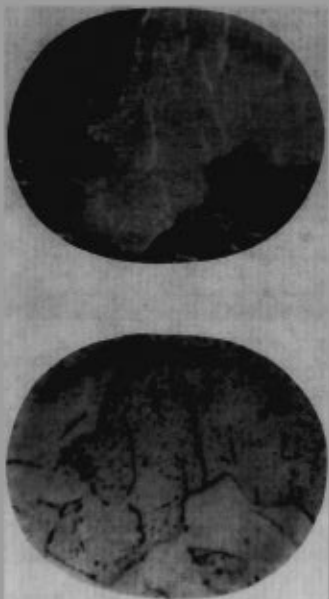


Fig. 51. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 600°C con media hora de permanencia. Estructura acicular de alfa y láminas de alfa Widmannstatten. Examen - con luz polarizada. 630x.

Fig. 52. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 600°C con media hora de permanencia. Probable presencia de hidruros⁴¹ en forma de laminillas negras. Examen con luz normal y filtro verde. 630x.

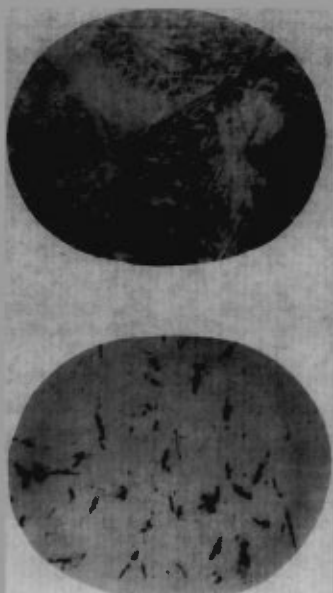


Fig. 53. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 500°C con media hora de permanencia. Estructura acicular de alfa formada durante la transformación $\beta + \alpha$ en el temple. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 54. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 500°C con media hora de permanencia. Probable estructura martensítica⁶⁰. Examen sin polarizador y filtro verde. 630x.

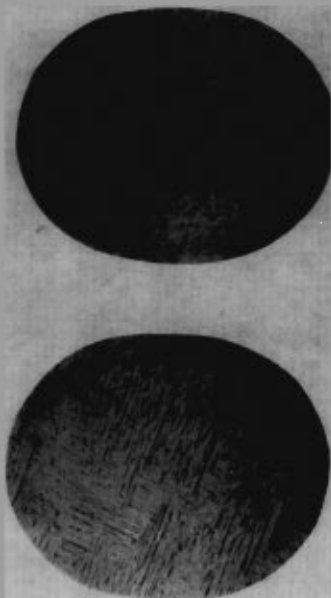


Fig. 55. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 860°C con media hora de permanencia. Estructura de láminas de alfa Widmannstatten. Examen con luz polarizada. 630x.

Fig. 56. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 600°C con media hora de permanencia. Estructura acicular de alfa, láminas de alfa Widmannstatten. Examen con luz polarizada. 630x.

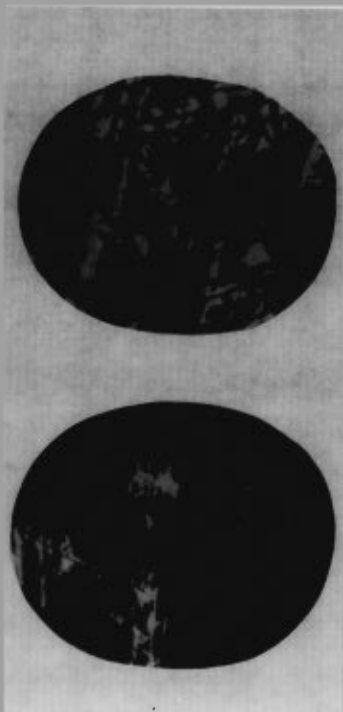


Fig. 57. Templado en agua a partir de 1000°C con una hora de permanencia y revenido a 500°C con media hora de permanencia. Estructura acicular de alfa formada durante la transformación $\beta + \alpha$ en el temple. Examen con luz polarizada. 630x.



DISCUSION

Recocidos.

a).- Efecto de la temperatura.

A 600°C, Fig. 33, no se presentó ninguna diferencia de estructura (grano alfa equiaxial) con respecto a la muestra de llegada, fig. 29, lo que se debe al hecho de que la estructura mencionada tanto a temperatura ambiente como a la del tratamiento es estable. No obstante, se puede apreciar un fenómeno de recuperación y la formación de un precipitado secundario ó compuesto intermetálico (por la velocidad de enfriamiento) que endureció la matriz alfa al comparar los valores de microdureza obtenidos para las muestras mencionadas, con el de la muestra normalizada a la misma temperatura y tiempo de permanencia (tabla II).

Por otra parte, y como la temperatura de 875°C cae en el rango bifásico ($\alpha+\beta$), fig. 16, los granos de beta transformaron a láminas de alfa Widmannstätten en el enfriamiento; solo que, por un lado los granos de alfa equiaxiales ya existentes actuaron como "barreras" en el crecimiento de las láminas, y por otro, el tamaño de las mismas dependió de la velocidad de enfriamiento, por lo que la muestra tratada a esta temperatura presenta tanto granos alfa equiaxiales, como granos distorsionados y grandes de alfa tendientes a formar láminas Widmannstätten.

Sin embargo, debido a que 1000°C (para la aleación estu

diada en este trabajo) se cae en la región de la fase beta, fig. 16, así como a la velocidad de enfriamiento característica del tratamiento, las láminas de alfa *Widmannstätten* se presentan muy grandes. Fig. 30. A pesar de que en la formación de estas tienen lugar principalmente mecanismos de corte, se observa para este caso que en el crecimiento de las mismas predominaron mecanismos de difusión, que ocasionaron al mismo tiempo, una diferencia en composición entre la matriz de estructura irresoluble³⁴ (zonas oscuras), las láminas y posibles precipitados, que conjuntamente dieron como resultado un aumento en la microdureza que se observa al comparar dicho valor con el valor promedio de las muestras normalizadas a partir de la misma temperatura (tabla II).

Normalizados.

a).- Efecto de la temperatura.

Los realizados a 600°C, figs. 41-43, no produjeron cambio alguno en la estructura (grano alfa equiaxial), siendo la misma que presenta la muestra de llegada, fig. 29, y recocida a la misma temperatura, fig. 33, lo que nuevamente se atribuye al hecho de que tanto a temperatura ambiente como a la del tratamiento la estructura mencionada es estable. Sin embargo, al comparar el valor promedio de microdureza de las 3 muestras normalizadas con el valor de las muestras de llegada, recocida y templada (a partir de la misma temperatura), tabla II, se aprecia tanto la ocurrencia de un fenómeno de recuperación como la precipitación de compuestos intermetálicos.

cos ó fase secundaria con otra composición, ó en sitios de la red donde no provocan una condición sobresaturada en ésta, ni endurecen la matriz. Al mismo tiempo, las maclas que se observan en la fig. 40, corresponden según los trabajos de Reed-Hill^{22,23} al plano $\{11\bar{1}\}$

Ahora bien, como la temperatura de 800°C cae aún dentro de la región de la fase alfa, fig. 16, y el crecimiento de cualquier grano metálico está dado por la expresión $D^2 - D_0^2 = K_0 t e^{-Q/RT}$ (puesto que ocurre como resultado de consideraciones de energía de superficie y de la difusión de átomos a través del límite de grano que se considera un simple proceso activado), en donde el diámetro promedio del grano es una función de la temperatura y el tiempo, en la muestra tratada a esta temperatura, fig. 39, se obtuvo un tamaño de grano al fa equiaxial mayor con respecto a el que se presenta en las figuras 29, 30-33, 40-43.

Por otra parte, ya que a 1000°C la aleación estudiada en este trabajo se encuentra en la región de la fase beta, fig. 16, los granos de beta transformaron a alfa Widmannstätten - en el enfriamiento, fig. 34-38. Asimismo, las líneas delgadas de color negro dentro de las láminas, fig. 34, se piensa sean hileras de partículas de una fase secundaria precipitada⁵⁴.

b).- Efecto del tiempo.

No se produjo ningún cambio de estructura (grano alfa - equiaxial) entre las muestras normalizadas a 600°C, figs. - 41-43, con el incremento del tiempo de permanencia (1/2 hr -

1 hr - 2 hr). Sin embargo, se observa una disminución en los valores de microdureza (tabla II). Esto se atribuye a que los compuestos intermetálicos, precipitados ó fase secundaria, se disuelven con el incremento mencionado.

En los normalizados a 1000°C, figs. 34, 36, 37, se produjo con el incremento del tiempo de permanencia un aumento en el tamaño de los granos beta, que al transformar a láminas de alfa Widmannstätten en el enfriamiento, determinaron el grosor, tamaño y espaciamiento entre ellas, lo que principalmente ocasionó la disminución de los valores de microdureza.

Temple.

a).- Efecto de la temperatura.

Para este tratamiento, al igual que en los normalizados y recocido realizados a partir de 600°C no se presentó ningún cambio de estructura (grano alfa equiaxial), fig. 46, por las razones expuestas anteriormente; sin embargo, presentó el valor más alto de microdureza, tabla II, ya que todos los compuestos intermetálicos ó precipitado secundario disueltos a la temperatura del tratamiento crearon, a temperatura ambiente una condición sobresaturada en la red hexagonal de alfa (por la velocidad de enfriamiento).

Ahora bien, como la temperatura de 875°C cae en la región bifásica ($\alpha+\beta$), fig. 16, los granos de beta por la alta velocidad de enfriamiento transformaron a alfa acicular, quedando de esta forma todos los solutos de la fase beta retenidos.

dos en la red de alfa dando lugar a una sobresaturación y -
 distorsión de esta última (características de α''), por -
 otra parte, los granos de alfa equiaxial ya existentes solo
 experimentaron un crecimiento, fig. 43, (que nuevamente está
 dado por la expresión: $D^2 - D_0^2 = K_2 t e^{-Q/RT}$). De esta forma
 el valor de microdureza para esta muestra es representativo
 de la coexistencia tanto de la estructura acicular de alfa -
 como de granos alfa equiaxiales.

En el temple a partir de 1000°C (fase beta, fig. 16) se
 obtuvo una estructura acicular de alfa, fig. 44, estructura
 que como ya se mencionó, es el resultado de la transforma-
 ción de los granos de beta a la fase alfa a altas veloci-
 dades de enfriamiento (característica del temple) quedando, de
 esta forma los solutos de la fase beta retenidos en la red -
 de alfa provocando una sobresaturación y distorsión de la -
 red (características de la martensita designada por α'). No
 obstante, solo son láminas de alfa Widmannstätten muy finas
 con un espaciamiento muy pequeño entre ellas. Sin embargo, -
 la transformación martensítica ha sido observada solo en las
 aleaciones Zr-Nb, Zr-U, Zr-Ti, Zr-Cu, Zr-Mo, en donde los es-
 tudios realizados han mostrado (al igual que en los aceros),
 que dicha transformación es a térmica y está caracterizada por
 una temperatura M_s (a la que la reacción comienza durante el
 enfriamiento) que es función de la composición y se abate ge-
 neralmente con incrementos de solutos sustitucionales, mien-
 tras que puede aumentar ó disminuir con incrementos de solu-

tos intersticiales. Cabe mencionar que en esta muestra los granos de beta que transformaron a alfa acicular pueden ser reconocidos identificando los planos de hábito mediante difracción de Rayos X.

Templado y Revenido (enfriado en aire después del revenido).

a) - Efecto de la temperatura.

Al igual que en los aceros, para la aleación estudiada - en este trabajo, a medida que aumentó la temperatura de revenido disminuyó (en forma general) la microdureza obtenida en el temple (tabla II).

De esta forma, y tomando en cuenta que se partió de una estructura acicular de alfa (fig. 44):

A 500 °C, fig. 53, a pesar de incrementar los procesos de difusión con la temperatura (en busca de una estructura - más estable) la estructura no transformó, sin embargo las "la minillas" se notan ligeramente más gruesas así como también - más espaciadas entre ellas; al mismo tiempo, se aprecia la - aparición de ciertos "granos (manchas oscuras) donde se sustenta la mencionada estructura. No obstante, al comparar el valor de microdureza con el de la muestra templada se observa que - en la revenida aumenta (en lugar de disminuir), hecho que se atribuye a que los solutos de la fase beta retenidos en el - temple y luego disueltos a la temperatura de revenido, precipitaron en el enfriamiento después del revenido, ya sea en determinados sitios de la red δ con cierta composición produciendo

un endurecimiento de la matriz. Por otra parte, la fig. 54 - (cuyo examen se realizó con luz normal y filtro verde) al compararse con la información encontrada¹¹ presenta una estructura muy semejante a la martensítica.

A 600°C, fig. 51, la estructura acicular aún no ha desa parecido (aunque los procesos de difusión son más marcados - que en el revenido a 500°C). No obstante, se aprecia un crecimiento y coalescencia de las "laminillas" para dar lugar a la formación de granos de alfa (fig. 49) que se presentan - grandes y distorsionados en el revnido a 700°C, y en los que por mecanismos de corte se formaron las láminas de alfa Widmannstatten apreciados en la Fig. 47, estructura que corresponde al revenido realizado a 800°C. Por otro lado, dentro - de las láminas se notan unas líneas delgadas de color negro que se piensa sean hileras de partículas de una fase secunda ría precipitada¹².

Templado y Revenido (enfriado en agua después del revenido)

a).- Efecto de la temperatura.

Nuevamente con el aumento de la temperatura de revenido la microdureza obtenida en el temple disminuye, por lo que, con respecto a esto la velocidad de enfriamiento después del revenido no presentó efecto alguno. De tal forma, y considerando que se partió de una estructura acicular, fig. 44:

A 500°C, fig. 57, se provocó principalmente un creci- miento (en tamaño y grosor) de las "laminillas", así como -

también un aumento en el espaciamiento entre ellas; todo esto debido probablemente, al aumento de los procesos de difusión con la temperatura.

Mientras tanto, a 600°C, fig. 56, se observa que las -- "laminillas" empiezan a crecer y a coalescer para formar granos de alfa grandes y distorsionados. Todo esto sobre una matriz (color blanco) que por una probable segregación que ocurre durante la transformación, presentarse al final de ésta una composición diferente³⁴.

Finalmente, a 800°C, se presentan láminas de alfa Widmannstatten formados principalmente por mecanismos de corte. Sin embargo, es de interés notar la ausencia de las hileras de partículas de la fase secundaria precipitada³⁴ que se presentaban en estructuras similares como líneas delgadas de color negro dentro de las láminas.

TABLA II

Estructura de llegada		carga (g)	NHV (Kg/mm ²)
		115	240.09
Secado		temperatura (°C)	carga (g)
t (horas)			NHV (Kg/mm ²)
1	1000	215	329.8
1	875	115	307.3
1	600	115	238.1
Templado		temperatura (°C)	carga (g)
t (horas)			NHV (Kg/mm ²)
2	1000	215	359.0
1	1000	115	305.6
1/2	1000	115	295.0
1	800	115	232.1
2	600	115	224.2
1	600	115	232.0
1/2	600	115	237.7
Templado (H ₂ O)		temperatura (°C)	carga (g)
t (horas)			NHV (Kg/mm ²)
1	1000	215	364.3
1	875	115	316.1
1	600	115	296.8
Templado y Revenido (enfriado en aire después del revenido)		temperatura (°C)	carga (g)
t (horas)			NHV (Kg/mm ²)
1	1000	115	257.9
1/2	800		
1	1000	115	271.8
1/2	700		
1	1000	115	311.3
1/2	600		
1	1000	215	383.8
1/2	500		
Templado y Revenido (enfriadas en agua después del revenido)		temperatura (°C)	carga (g)
t (horas)			NHV (Kg/mm ²)
1	1000	115	292.0
1/2	800		
1	1000	115	292.6
1/2	600		
1	1000	115	311.7
1/2	500		

VII).- CONCLUSIONES.

1.- En el tratamiento térmico de recocido, por la velocidad de enfriamiento característica de éste, se dió tiempo a la formación de precipitados ó compuestos intermetálicos - que endurecieron la matriz de alfa hexagonal, dando como resultado una microdureza más alta que la obtenida en las muestras normalizadas (a partir de las mismas temperaturas) lo que se encuentra en contradicción con los aceros particularmente bajos en carbón.

2.- En el tratamiento de temple, a partir tanto de la región beta, como de la bifásica, la fase beta transformó a alfa dando una estructura acicular, quedando los solutos de beta retenidos en la red de alfa (por la alta velocidad de enfriamiento), provocando una sobresaturación y distorsión de la red, ambas, características de la martensita designada por α' (al igual que en los aceros). No obstante, solo son láminas de alfa Widmannstätten muy finas con un espaciamiento muy pequeño entre ellas. Por otra parte, dicha estructura - mostró el valor de microdureza más alto.

3.- Al igual que en los aceros, para la aleación estudiada en este trabajo, a medida que aumentó la temperatura de revenido disminuyó (sin importar la velocidad de enfriamiento después de éste) la microdureza obtenida en el temple. No obstante, se observó una microdureza más alta (en forma general) en las muestras enfriadas en aire después del reve-

nido. Por otro lado, el hecho de que las "laminillas" de alfa Widmannstatten fueran reemplazadas completamente por granos grandes y distorsionados entre las temperaturas de 600 a 800°C se atribuye a un grado más bajo de coherencia, así como a pequeñas energías de deformación.

4.- La estructura después de enfriamientos lentos (norma lizados) a partir de 1000°C hasta temperatura ambiente consistió de laminas de alfa Widmannstatten que presentan formas de lancetas con extremos algunas veces redondeados, otras acicu lares y otras veces se parten. Por otra parte, enfriamientos suficientemente rápidos (a partir de la temperatura ya men cionada) provocaron que las laminas fueran más finas (como - en el caso del temple).

VIII).- SUGERENCIAS PARA TRABAJOS POSTERIORES.

1.- Ya que la falta de detalle en las estructuras observadas, se puede atribuir en parte al reactivo de ataque utilizado en este trabajo, se sugiere probar con otras soluciones.

2.- Ampliar las temperaturas a partir de las cuales se realizaron los tratamientos térmicos.

3.- Se sugiere el uso de mediciones de microdureza, realización de microanálisis y pruebas mecánicas (tensión, compresión, etc.) como ayuda para la determinación de la presencia, composición química e influencia que produzcan en las propiedades los precipitados secundarios, compuestos intermetálicos y segundas fases.

4.- Como el tiempo y la temperatura de transformación de fases y componentes presentan una gran influencia en los productos obtenidos, y por lo tanto en las propiedades que adquiere la aleación, se sugiere desarrollar un diagrama de transformación isotérmica (TTT).

IX.- BIBLIOGRAFIA.

- 1).- Hérenguel, J., *Métallurgie Spéciale*, Vol III, 56, 106, Urmo S.A. de ediciones, España (1976).
- 2).- Gaunt, P., Christian, J.W., The crystallography of the $\beta + \alpha$ transformation in zirconium and in titanium-molybdenum alloys, *Acta metall.* 7 (1959) 524.
- 3).- Burgers, W.G., The process of transition of the cubic - body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium, *Physica* 1 (1934) 561.
- 4).- Langeron, J.P., Lehr, P., Etude de la transformation - allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du zirconium, *Rev. métall.* 56 (1959) 307.
- 5).- Mackenzie, J.K., Bowles, J.S., The crystallography of - martensite transformations. IV. Body-centered cubic to orthorhombic transformations, *Acta metall.* 5 (1957) 137.
- 6).- Christian, J.W., Applications of the phenomenological - theories of martensite. I. Geometrical treatment. II. - Related types of martensitic transformation, *J. Inst. - Metals*, 84 (1956) 386.
- 7).- Lloyd, L.T., Thermal expansion of alpha-zirconium single crystals, *ANL-6591* (1963).
- 8).- Lichter, B.D., Precision lattice parameter determination of zirconium-oxygen solid solution, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs* 218 (1960) 1015.
- 9).- Couterne, J.C., Cizeron, G., Détermination des coeffi- cients principaux d'expansion thermique du Zr- α , *J.* -

Nucl. Mater. 20 (1966) 75.

- 10).- Treco, R.M., Effect of small additions of oxygen on Lattice constants and hardness of zirconium, Trans. Am. Inst. Min. Engrs 197 (1953) 344.
- 11).- Lustman, B., Kerse, P., Metallurgy of Zirconium, Mc. Graw Hill, New York (1955).
- 12).- Miller, G.L., Zirconium, Butterworths Science Publications, London (1954).
- 13).- Holmberg, B., Magneli, A., Preliminary note on the solubility of oxygen in α -Zr, Acta chem. scand. 12 (1958) - 1341.
- 14).- Grozier, J.D., The effect of nitrogen on the lattice constants and hardness of zirconium, WAPD-ZH-26 (1960).
- 15).- Espagno, L., Asou, P., Bastien, P., Etude dilatométrique du système zirconium-hydrogène, Rev. métall. 57 (1960) 254.
- 16).- Beck, R.L., The zirconium-hydrogen phase system, Trans. Am. Soc. Metals 55 (1962) 542.
- 17).- Richter, H., Winciers, P., Anderko, K., Zwicker, U., Zur Konstitution von Zirkonium-Niob-Legierungen, J. less common Metals 4 (1962) 252.
- 18).- Rapperport, E.J., Deformation processes in zirconium, Acta metall. 3 (1955) 208.
- 19).- Rapperport, E.J., Hartley C.S., Deformation modes of zirconium at 77, 575 and 1075°K, Trans. Am. Inst. Min. Engrs 218 (1969) 869.

- 20).- Westlake, D.G., Cross-glide and twinning in crystals of quenched zirconium-hydrogen alloys, *J. nucl. Mater.* 13 (1964) 113.
- 21).- Reed-Hill, R.E., An evaluation of the role of twinning in the plastic deformation of Zr, 2nd Quarterly Progress Report, TID-16983 (Jan. 1962).
- 22).- Reed-Hill, R.E., Dahiberg, S.P., Some effects of pre-strain at 77°K on the mechanical properties of zirconium at room temperature, *Electrochem. Technol.* 4 (1966) 303.
- 23).- Reed-Hill, R.E., The role of deformation twinning in the plastic deformation of zirconium, *Proc. USABC Symp. on - Zirconium Alloy Development*, GEAP-4089 II 12-0 (1962).
- 24).- Cheadle, B.A., Ellis, C.E. and Evans, W., Development of texture in zirconium alloy tubes, *J. Nuc. Mat.* 23 (1967) 199.
- 25).- Cheadle, B.A. and Ellis, C.E., The effect of rolling temperature on the texture developed in rolled zirconium - rich alloys, *J. Nuc. Mat.* 24 (1967) 240.
- 26).- Treco, R.M., Recrystallization and grain growth in iodide zirconium, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs* 206 (1956) - 1304.
- 27).- Hérenquet, J., Whittham, D., Bohen, J., Restauration - et recristallisation et de ses alliages en relation avec leur travail par déformation a froid, *C.R. Acad. Sci., Paris* 244 (1957) 1370.
- 28).- Gray, D.L., Recovery and recrystallization of zirconium and its alloys. Part III: Annealing of cold-worked zirco

- nium, Report HW-69679. (1961).
- 29).- De Salvo, A., Signani, F., Electrical resistivity study of recovery phenomena in cold-worked zirconium, J. Nucl. Mater. 20 (1966) 108.
 - 30).- Lustrow, E.J., A study of the critical strain of zirconium, AML-5164. (1953).
 - 31).- Billion, H., Langeron, J.P., "Recristallisation, crissage du grain et orientations preferentielles du zirconium purifié par fusion de zone", Proc. IXe Colloque de Metallurgie, Presses Universitaires de France (1966) 97.
 - 32).- Johnson, D.E., A study of the short-time annealing of cold-worked zirconium, HW-41372 (1956).
 - 33).- Abramson, E.P., II, The role of dilute binary transition elements on the recrystallization of zirconium, Trans. - Am. Inst. Min. Engrs 221 (1961) 1199.
 - 34).- Bush, S.H., Kemper, R.S., Recovery and recrystallization of zirconium and its alloys. Part 3: Annealing effects in Zircaloy-2 and Zircaloy-3, HW-69680 (1961).
 - 35).- Higgins, G.T., Soo, P., The development of large zirconium crystals by the alpha-beta thermal cycling technique, J. Nucl. Mater. 22 (1967) 285.
 - 36).- Bokros, J.C., Critical recrystallization of zirconium, Trans. Am. Inst. Min. Engrs 218 (1960) 351.
 - 37).- Nasir, M.J., Bray, H.J., Growth of single crystals of Zircaloy-2, J. Inst. Metals 94 (1966) 398.
 - 38).- Duwez, P., Allotropic transformation in titanium-zirconium alloys, J. Inst. Metals 80 (1952) 525.

- 39).- Gridnev, V.N., Trefilov, V.I., Minakov, V.N., Martensitic transformation in the Ti-Zr system, Dokl. Akad. Nauk SSSR 134 (1960) 1334.
- 40).- Douglass, D.L., Marsh, L.L., Manning, G.R., Transformation kinetics of Zr-U alloys, Trans. Am. Soc. Metals 90 (1958) 305.
- 41).- Cometto, D.J., Hehemann, R.F., Transformation characteristics of Zr-Nb alloys, AEC Interim Rpt. No. 2-Contract No. AT(11-1)-588 (1959).
- 42).- Pricklesimer, M.L., "Zirconium alloy research", Metall. Div. Annual Progress Rpt. ORNL-3160 (1961).
- 43).- Domagala, R.F., Levinson, D.W., McPherson, D.J., Transformation kinetics and mechanical properties of Zr-Mo alloys, Trans. Am. Inst. Min. Engrs 209 (1957) 1191.
- 44).- Stewart, D., Hatt, B.A., Roberts, J.A., High-speed thermal analysis of Zr-Nb alloys, Brit. J. appl. Phys. 16 (1965) 1081.
- 45).- Robinson, H.A., Doig, J.R., Mote, M.W., Schwartz, C.M., Frost, P.D., Beta-omega hardening means stronger zirconium alloys, J. Metals 9 (1956) 1544.
- 46).- Petrova, L.A., Stabilization of beta solid solutions in zirconium alloys, Izv. Akad. Nauk SSSR No. 6 (1962) 159.
- 47).- Cometto, D.J., House, G.L., Jr., Hehemann, R.F., The omega transformation in zirconium-niobium (columbium) alloys Trans. AIME 233 (1965) 30.
- 49).- Hehemann, R.F., Transformations in Zr-Nb alloys, Proc. - USAEC Symp. on Zirconium Alloy Development, GEAP-4089, -

L 10-0 (1962).

- 49).- Centerne, A., Cimaron, G., LeCombe, P., Evolution structurale, au cours de trémpes ou de séquences, d'alliages - zirconium-cuivre à teneur en cuivre inférieure à 50 pds, J. Nucl. Mater. 27 (1960) 121.
- 50).- Meit, B.A., Roberts, J.A., The ν -phase in zirconium-base alloys, Acta metall. 8 (1960). 575.
- 51).- Sevitsky, E.M., Tylkina, M.A., Cyganova, L.O., Zustandsdiagramm des systems Zirkonium-Niobium, Kernenergie 3 - (1960) 641.
- 52).- Robinson, H.A., Diog, J.R., Note, M.W., Frost, P.D., - Heat treatment, transformation reactions and mechanical properties of some high-strength zirconium-base alloys, Trans. Am. Inst. Min. Engrs 215 (1959) 237.
- 53).- Domagala, R.F., Levinson, D.L., McPherson, D.J., Transformation kinetics and mechanical properties of Zr-Ti - and Zr-Sn alloys, Trans. Am. Soc. Metals 50 (1958) 323.
- 54).- Östberg, G., Metallographic study of isothermal transformation of beta phase in Zircaloy-2, Jernkontorets - Ann. 145 (1961) 119.
- 55).- Östberg, G., Attermo, R., Structure transformations in Zircaloy-2 during hot working, J. Nucl. Mater. 5 (1962) 120.
- 56).- Östberg, G., Determination of the composition of the second phase in Zircaloy, J. Nucl. Mater. 7 (1962) 103.
- 57).- Douglass, D.L., Beta decomposition in Zr-U-O alloys, -

Trans. Am. Inst. Min. Engrs 218 (1960) 237.

- 58).- Evans, W., The metallography of reactive materials, -
Trans. LXIII (1960) 617.
- 59).- Kaufmann, P.D., Danielson, P. and Baroch, E.F., "Improved Metallography of Zirconium Alloys", Zirconium in -
Nuclear Applications, ASTM STP 551, American Society -
for testing and materials (1974) 52.
- 60).- Winton, J. and Margatroyd, A.R., The effect of variations
in composition and heat treatment on the properties of -
Zr-Nb alloys, Electrochem. Technol. 4 (1966) 358.
- 61).- Parry, G.W. and Evans, W., The effect of strain on the -
directional precipitation of zirconium hydride in Zirca-
loy-2, Report CRGM-1135 (1962).
- 62).- Reed-Hill, R.E., Principios de Metalurgia Física, Pag. 656
658, C.E.C.S.A., México (1979).