IT/T - 20/97

INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROF. JORGE A. SABATO
UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE MATERIALES

SISTEMA Zr-Pt. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIOS DE FASES Y CALCULO DEL DIAGRAMA POR MODELIZACION TERMODINAMICA

Paula Regina Alonso

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Profesor JORGE A. SABATO"

Sistema Zr - Pt.
Determinación experimental de equilibrios de fases y cálculo del diagrama por modelización termodinámica.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

por Lic. Paula R. Alonso

Directores

Dra. Delia E. Arias
Dr. Luis M. Gribaudo

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1997

Dedicado a

Gustavo,

Mariel,

y Andrés.

INDICE TEMATICO.

Resumen. 6

Abstract. 7

Objetivos. 8

1. Introducción. 10

1.1 Diagramas de fases. 11

1.1.1 Origen termodinámico del diagrama de fases. 12

1.1.2 Reacción eutéctica. 13

1.1.3 Reacción peritéctica. 15

1.1.4 Aplicación de la termodinámica al análisis de los diagramas de fases. 16

2. Antecedentes. 17

2.1 Elementos puros. 17

2.2 Sistema circonio-platino. 18

3. Tecnicas experimentales. 25

3.1 Fabricación de las aleaciones. 25

3.2 Tratamientos térmicos. 26

3.3 Técnicas de análisis. 28

3.3.1 Técnicas usadas para la caracterización y determinación de las composiciones de las fases presentes. 28

3.3.1.1 Metalografias. 28

3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido. 29
3.3.1.3 Microanálisis cuantitativo. 30
3.3.1.4 Difracción de rayos X. 30
3.3.1.5 Medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. 31
3.4 Modelado termodinámico. 33

4. .Resultados experimentales. 36

4.1 Zona rica en circonio. 36
4.1.1 Identificación de las fases presentes. 36
4.1.1.1 Aleaciones fundidas a partir de circonio de pureza nuclear. 36
4.1.1.2 Aleaciones fundidas a partir de circonio de mayor pureza. 41
4.1.2 Determinación de la temperatura de transformación eutectoide $\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr$ + pp. 49
4.1.3 Discusión de los resultados para la zona rica en circonio. 54
4.1.4 Modelado termodinámico y cálculo del diagrama de fases en la zona rica en circonio. 58
4.2 Zona rica en platino. 65
4.2.1 Discusión de los resultados de la zona rica en platino. 69

5. Conclusiones. 73

Apéndice 1. Identificación del platino utilizado en la fabricación de las muestras. 75

Apéndice 2. Pureza del circonio utilizado. 77

Apéndice 3. Relación entre las funciones termodinámicas c_p, G, H y S. 78

Apéndice 4. Fichero de datos experimentales del sistema Zr-Pt. 80

Apéndice 5. Modelización de la energía libre de Gibbs. 82

REFERENCIAS. 84

Resumen.

Se investigaron las zonas rica en circonio y rica en platino del sistema circonio - platino (Zr - Pt), para lo cual se fundieron cinco aleaciones. Las experiencias realizadas fueron variación de la resistividad eléctrica con la temperatura y tratamientos térmicos. Las fases presentes se determinaron por medio de las técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB), microanálisis cuantitativo en microsonda electrónica y difracción de Rayos X. Asimismo, se modelaron termodinámicamente las fases presentes en la zona rica en circonio entre 0 y 50 % at. Pt y se calculó el diagrama de fases correspondiente mediante el programa de computación Thermocalc.

Como resultado de este estudio,

se propone:

a) la ubicación de la temperatura de transformación eutectoide $\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr + pp$ a 800 ° C,

b) la existencia en el diagrama de equilibrio de la fase Zr_3Pt,

c) la existencia de la transformación peritéctica Líquido + $Zr_5Pt_3 \leftrightarrow Zr_3Pt$,

d) la ocurrencia de un equilibrio bifásico $ZrPt_3$ / $ZrPt_8$ en el rango de temperaturas entre 1.050 ° C y 1.320 ° C;

se verifica:

e) la formación peritéctica de la fase γPt según la transformación $ZrPt_3$ + Líquido $\leftrightarrow \gamma Pt$.

Abstract.

Two regions in the circonium - platinum system (Zr - Pt) were investigated, namely, the circonium rich and the platinum rich regions. With this purpose, five alloys were melted. The performed experiencies consisted on heat treatments and electrical resistivity variation with temperature meassurements. Appearing phases were determined by optical and scanning electronic microscopy (SEM), quantitative microanalysis and X - Ray diffraction techniques. Besides that, the existing phases in the rich circonium region between 0 and 50 % at. Pt were thermodynamically modelled and the resulting diagram was calculated by means of the Thermocalc computational program.

Several proposals were formulated:

a) a change in the eutectoid transformation temperature $\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr + pp$ (800 ° C according to this work),
b) the existence of the phase Zr_3Pt in the equilibrium diagram,
c) the existence of the peritectic transformation Liquid + $Zr_5Pt_3 \leftrightarrow Zr_3Pt$,
d) the occurrence of the two - phases region $ZrPt_3 + ZrPt_8$ between 1050° C and 1320° C, and finally,
e) the occurrence of the peritectic transformation $ZrPt_3$ + Liquid $\leftrightarrow \gamma Pt$ was verified.

Objetivos.

El conocimiento de un sistema requiere el establecimiento de sus estados de equilibrio. Aún cuando el equilibrio no siempre se alcance, nos da una guía del comportamiento esperable.

Nuestro caso particular, el estudio de las aleaciones, no queda al margen de esa observación. Puede citarse un ejemplo en el que el conocimiento del diagrama de equilibrio fue de gran ayuda en el manejo de aleaciones. A. Prince [1] comenta un episodio de su trabajo: su dispositivo experimental contaba con un alambre de molibdeno platinizado sobre el cual se había depositado una capa de circonio. Durante la fabricación, el conjunto fue calentado a 1.300 °C. Luego encontró que la capa de circonio se había fundido al alambre. Hasta ese momento no se había publicado ningún trabajo definitivo sobre el sistema circonio-platino. Estudiando la zona afectada, descubrió un inicio de fusión a los 1.130°C y una estructura eutéctica rodeando la fase BCC (β) del Zr. Más tarde apareció la publicación del trabajo de Kendall y col. (1.961) [2] indicando una reacción eutéctica entre βZr y $PtZr_2$ (líquido $\leftrightarrow$ $\beta Zr + PtZr_2$) a 1.185 °C. A partir de esos resultados A. Prince [1] pudo explicar sus observaciones.

Siguiendo con el sistema circonio-platino (Zr-Pt) mencionado por A. Prince [1], y que es el que va a ocupar nuestra atención en adelante, cabe resaltar que si bien los primeros aportes corresponden a los primeros años de la década de 1.940 (referidos al $ZrPt_3$ y publicados por H. J. Wallbaum [3] en 1.943) el diagrama de fases en equilibrio es todavía incierto en gran medida. Así, por ejemplo, ha sido propuesta la existencia de una gran cantidad de intermetálicos (Zr_3Pt, Zr_2Pt, Zr_5Pt_3, Zr_7Pt_{10}, Zr_9Pt_{11}, ZrPt, $ZrPt_{1+x}$, Zr_4Pt_5, Zr_2Pt_{3-x}, $ZrPt_2$, $ZrPt_3$, $ZrPt_{3+x}$, $ZrPt_4$, $ZrPt_5$ y $ZrPt_8$), pero no está establecido con certeza cuáles aparecen en equilibrio ni sus rangos de existencia en composición o temperatura.

Un aspecto que hace interesante al sistema Zr-Pt es la presencia de un gran número de compuestos intermetálicos, teniendo algunos de ellos, además, la propiedad de ser muy estables. F. H. M. Spit, P. I. Loeff y H. Bakker [4] comentan que en el sistema Zr-Pt se han determinado los mayores calores de mezcla de los medidos en los sistemas Zr-metal de transición y que por lo tanto exhibe los compuestos intermetálicos más estables.

En cuanto a las aplicaciones de estos materiales,cabe recordar que en los reactores nucleares se usan aleaciones de base circonio como material contenedor de las pastillas de óxido de uranio. El circonio es especialmente útil para esta aplicación a causa de su buena ductilidad, baja sección de captura neutrónica (18 10^{-30} m^2) y excelente resistencia a la corrosión en agua presurizada a 350 °C. El circonio se usa también como agente aleante endurecedor del aluminio y del magnesio y como componente de lámparas tipo flash. Se lo emplea además como material de construcción de equipos en la industria química. Si nos referimos al platino, su uso es esencial para pequeñas partes críticas en electrónica y radioelectrónica, ingeniería eléctrica y en equipamiento químico. Así lo resaltan E. Savitsky, V. Polyakova, N. Gorina y N. Roshan (1.978) [5].

El sistema Zr - Pt es uno de los asignados por la Sociedad Americana de Materiales (ASM) a grupos de investigación y desarrollo argentinos para la actualización del diagrama de fases correspondiente. En este marco se realizó en el Grupo de Transformaciones de Fases una revisión del mismo en 1.993 (D. Arias, L. Gribaudo [6]). A partir de esta revisión surgió la necesidad de estudiar experimentalmente algunas regiones del diagrama así como de encarar la modelización termodinámica de las fases.

Se realizaron en este trabajo experiencias en la zona rica en circonio, con el objeto de estudiar la transformación eutectoide y la formación de fases intermetálicas, complementadas con el cálculo termodinámico del diagrama hasta el 50 % at. Pt.

Se investigó además la zona rica en platino con el objeto de establecer las posibles fases de equilibrio.

En los capítulos 1 y 2 se desarrolla una breve introducción teórica.

En el capítulo 3 se reseñan las técnicas experimentales utilizadas.

En el capítulo 4 se presentan y discuten los resultados experimentales.

A continuación se exponen las conclusiones del trabajo.

Se incluyen finalmente 5 apéndices con información complementaria.

1. Introducción.

A lo largo de este trabajo trataremos con aleaciones de dos metales, circonio y platino.

Tanto en los metales puros como en las aleaciones, los átomos se disponen según arreglos particulares que denominamos estructuras cristalinas. La estructura será alguna de las 14 redes de Bravais, esto es, alguna de los 14 arreglos geométricos que pueden dar lugar a una red tridimensional periódica y los átomos se acomodarán ya sea en los nodos (solos o formando motivos) o en los intersticios.

Las estructuras más comunes a las que nos referiremos son cúbicas primitivas (C), cúbicas centradas en el cuerpo (BCC), cúbicas centradas en las caras (FCC), hexagonales (H) y hexagonales compactas (HCP).

Al alearse, dos metales diferentes pueden dan lugar a la formación de ***soluciones sólidas*** de los metales originales así como de ***fases intermedias.*** Un rango completo de soluciones sólidas para todas las posibles composiciones de la aleación sólo puede ocurrir si las estructuras cristalinas y volúmenes por átomo de los dos elementos son básicamente los mismos, pero no siempre ocurre aún cuando se cumple esta condición. Más comúnmente, la mayoría de los sistemas de aleaciones presentan una cantidad de estructuras intermedias. Esas estructuras pueden aparecer en amplios rangos de composición o pueden ocurrir sólo para composiciones cercanas a relaciones estequiométricas , en rangos angostos, y asemejar compuestos químicos [7].

Las soluciones sólidas pueden ser ***sustitucionales*** o ***intersticiales***. En el primer tipo los diferentes átomos constituyentes ocupan sitios de la red. Un requisito general para la formación de soluciones sustitucionales es que el radio de los átomos constituyentes no difiera en más del 15 %. En las intersticiales, una o más clases de átomos se acomodan en los intersticios de la red formada por la otra clase de átomos. El átomo intersticial es usualmente más chico que los átomos de la red en la cual se introduce [8].

Llegados a este punto, se hace conveniente discutir los sistemas de aleaciones, y en particular las aleaciones de dos elementos o binarias, en términos de los ***diagramas de fases*** convencionales.

1.1 Diagramas de fases.

Para el conocimiento de un sistema es necesario establecer sus estados de equilibrio. En el caso de aleaciones es usual representar dichos estados en un diagrama de temperatura en función de la composición de la aleación. A pesar de que otras variables, como la presión, pueden ser de interés, los diagramas se presentan normalmente para una presión constante de 10^5 Pa. Esto se justifica por el hecho de que si sólo se trata de fases líquidas y sólidas el efecto de la variación de la presión sobre los equilibrios no se hace notar hasta que ésta sea del orden de centenas de atmósferas [9].

En la Figura 1 se muestra un diagrama simple. En él, A y B representan dos elementos de igual estructura cristalina.

En el sistema A-B se observará una única fase líquida para todas las temperaturas y composiciones por encima de la línea llamada ***liquidus***, mientras que por debajo de la línea nombrada ***solidus*** la única fase observada será sólida. Cualquier muestra de la aleación en equilibrio a alguna temperatura y composición entre estas dos curvas mostrará dos fases: sólida y líquida. Las composiciones, en este último caso, de cada una de las fases, estarán dadas por las del ***liquidus*** y el ***solidus*** a esa temperatura. Por ejemplo, a la temperatura T_0,

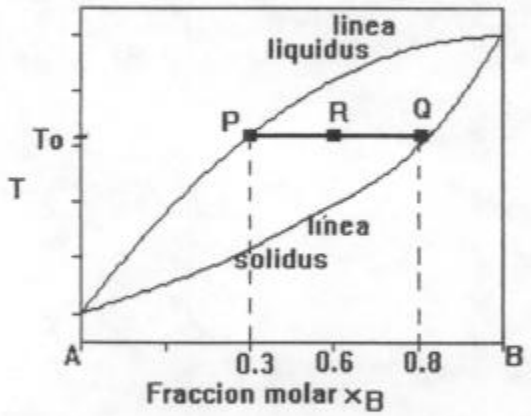


Figura 1. Diagrama simple tipo lente.

para una aleación de composición total 0.6 % B (punto R) la composición de la fase líquida será 0.3 % B (punto P) y la de la fase sólida 0.8 % B (punto Q). La linea PQ se llama linea ***conodal***, y, estando expresadas las composiciones en fracciones molares, sobre ella puede aplicarse la regla de la palanca resultando:

(moles de líquido) / (moles de sólido) = RQ / PR.

Otra forma común de expresar las composiciones es en porcentajes en peso.

Para 0% B (A puro) y 100 % B (B puro) las curvas ***liquidus*** y ***solidus*** se encuentran en los respectivos puntos de fusión de equilibrio.

1.1.1 Origen termodinámico del diagrama de fases.

Siguiendo a A. D. Pelton [9] podemos describir el origen termodinámico de un diagrama de fases de equiulibrio. Tomemos como ejemplo en este caso el sistema Ge-Si, que aparece en el cuadro inferior de la Figura 2. En los otros tres cuadros se muestran las energías de Gibbs molares de las fases líquida y sólida, g^l y g^s, a tres temperaturas.

A 1.500 °C, $g^l < g^s$ para todas las composiciones, luego la fase líquida es la estable para todas las composiciones a 1.500 °C *.

A 1.300 °C, las curvas de g^l y g^s se cruzan. La linea P_1Q_1, que es su tangente común, divide el rango de composiciones en tres sectores. Para composiciones entre Ge puro y P_1, el estado de mínima energía es una única fase líquida. Para composiciones entre Q_1 y Si puro, el estado estable es una única fase sólida. Entre P_1 y Q_1, el sistema adopta estados que presentan dos fases con composiciones P_1 y Q_1 en proporciones relativas dadas por la regla de la palanca. Como la tangente P_1Q_1 queda por debajo tanto de g^l como de g^s, este estado de dos fases es más estable que cualquier estado con una fase única. Más aún, ninguna línea que una un punto de g^l y otro de g^s queda por debajo de P_1Q_1. Por lo tanto, esta línea representa el equilibrio real del sistema.

Puede mostrarse que la condición de la tangente común significa que los potenciales químicos para cada componente en las dos fases en equilibrio son iguales. Esto es, la

* Usamos la condición termodinámica del equilibrio estable que dice que un sistema siempre busca el estado de mínima energía de Gibbs a T y P constantes

igualdad de potenciales químicos y la minimización de la energía total de Gibbs son criterios equivalentes para el equilibrio entre fases.

Análogamente puede analizarse la situación para otras temperaturas hasta llegar a que para T<937 °C, $g^{l} > g^{s}$ para todas las composiciones.

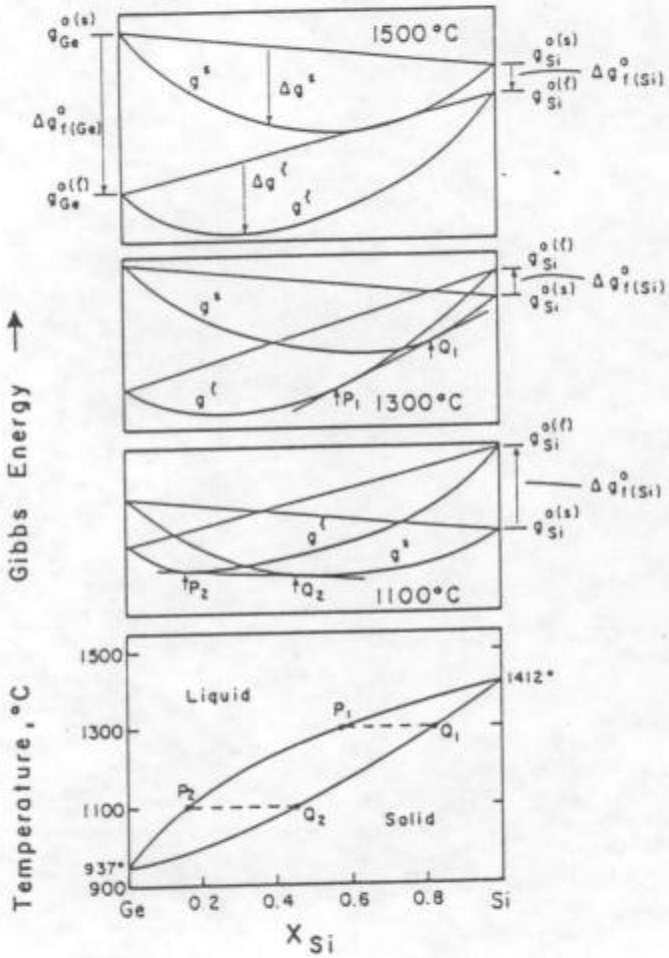


Figura 2. Diagrama de fases del sistema Ge-Si

(figura tomada de A. D. Pelton [9])

1.1.2 Reacción eutéctica.

Analicemos ahora un diagrama eutéctico simple como el de la Figura 3.

Aquí, como en el caso anterior, las dos tangentes comunes definen dos regiones de dos fases o bifásicas a la temperatura T_1. A medida que la temperatura desciende por debajo de T_1, g^s desciende con respecto a g^l y los dos puntos de tangencia, P_1 y P_2 se aproximan hasta que se hacen coincidentes en la composición E. Es decir que a la temperatura en que esto ocurre existe una sola tangente común tocando las dos porciones de g^s en las composiciones A y B y tocando la curva g^l en la composición E. Esta temperatura se conoce como la ***temperatura eutéctica***, T_E , y la composición E es la composición eutéctica. Para temperaturas menores que T_E, g^l queda por encima de la tangente común a las dos porciones de g^s y se observa una región de dos fases. Los límites de esta zona bifásica se conocen como las lineas ***solvus.***

Al enfriarse un líquido de composición E, ocurre la llamada reacción eutéctica:

líquido ↔ sólido 1 + sólido 2.

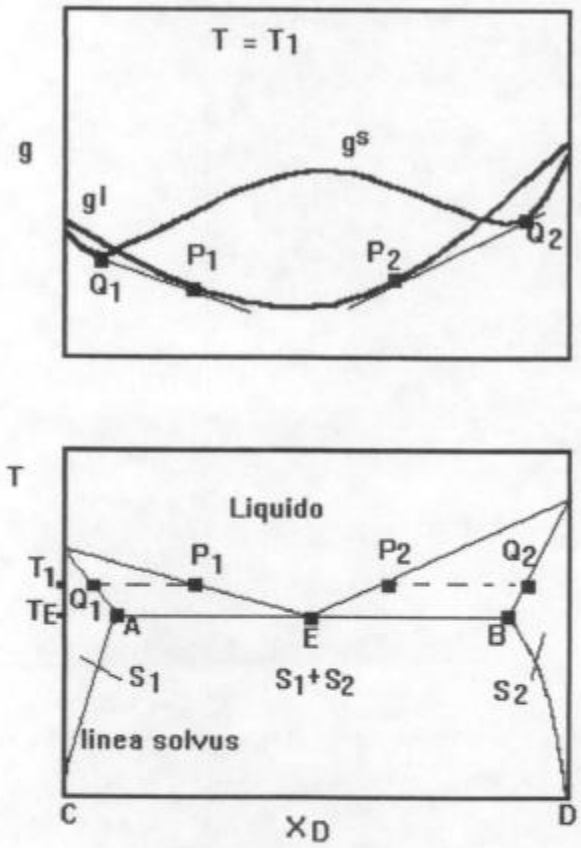


Figura 3. Curvas de energía libre de Gibbs a T_0 y diagrama de fases del sistema eutéctico C-D.

1.1.3 Reacción peritéctica.

Veamos el caso de una reacción peritéctica ejemplificada en la Figura 4.

En el cuadro superior correspondiente a la temperatura peritéctica (T_P) se ve la tangente común PQR a g^l y a las dos porciones de g^s. A esa temperatura se observará un equilibrio de tres fases: sólido 1, sólido 2 y líquido.

Cuando una aleación de composición Q se enfría desde una temperatura superior a la peritéctica, ocurre la reacción peritéctica binaria:

líquido + sólido 1 ↔ sólido 2.

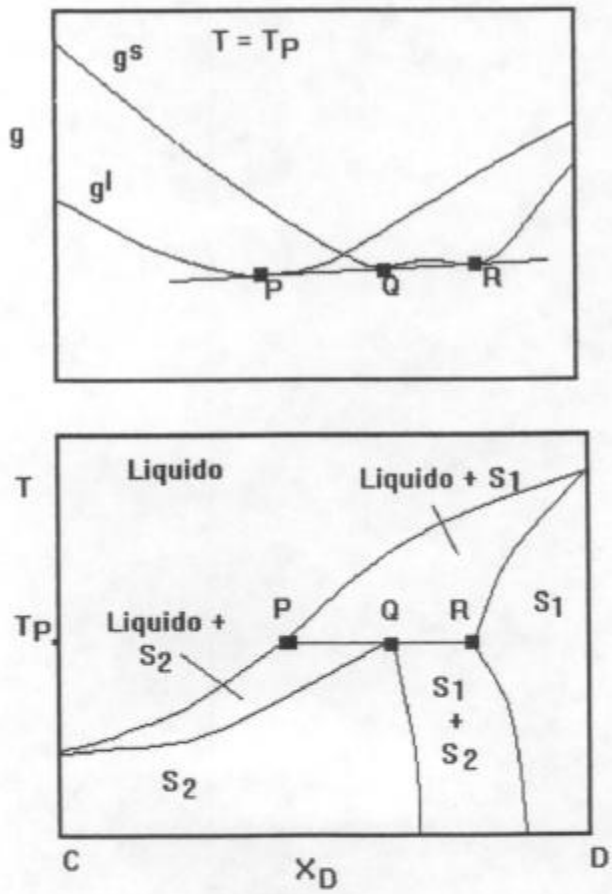


Figura 4. Curvas de energía de Gibbs y diagrama de fases para un sistema peritéctico C-D.

Reacciones similares pueden ocurrir en los sistemas binarios sin intervención de una fase líquida. Así, ocurre la reacción ***eutectoide:***

sólido 1 ↔ sólido 2 + sólido 3;

y la reacción ***peritectoide:***

sólido 1 + sólido 2 ↔ sólido 3.

1.1.4 Aplicación de la termodinámica al análisis de los diagramas de fases.

En los años recientes la aplicación termodinámica cuantitativa al análisis de los diagramas de fases se vió favorecida por el desarrollo de programas de computación que permiten, por ejemplo, el cálculo del diagrama a partir de ecuaciones que representan las energías de Gibbs de las fases. Otros programas permiten previamente evaluar en forma crítica los datos termodinámicos experimentales disponibles y las mediciones de los equilibrios del sistema con el fin de obtener ecuaciones con parámetros optimizados para las energías de Gibbs de cada fase que representen de la mejor manera los datos disponibles.

A partir de estas ecuaciones puede ser calculado el diagrama de fases, y de esta manera, el sistema (sus propiedades termodinámicas y sus diagrama de fases de equilibrio) queda caracterizado.

2. Antecedentes.

2.1 Elementos puros.

- **Circonio.**

El circonio está clasificado en el subgrupo IVA de la tabla periódica [10] junto con el titanio y el hafnio, con un peso atómico de 91,22.

Forma un óxido muy estable, protector, que presenta gran adherencia y que está siempre presente , así sea que el metal esté en contacto con el aire como con el agua.

Presenta a bajas temperaturas una estructura hexagonal compacta (αZr, con parámetros de red a=3,2331 Å y c=5,1480 Å (*Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases,*[11]), que transforma a 863 °C [10] a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (βZr, con parámetro de red a=3,568 Å, [11]). La temperatura de fusión está establecida en 1.855 °C [10].

- **Platino.**

El platino es un metal de transición ubicado en el grupo XA de la tabla periódica [10], con peso atómico 195,09. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras hasta la temperatura de fusión a los 1.780 °C [6] . Su parámetro de red, según se informa en el *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* [11] es 3,923 Å.

En cuanto a su comportamiento químico, el platino es el único metal de su grupo que prácticamente no se oxida en aire a ninguna temperatura [5].

Entre otras características, el platino puro presenta, junto con los elementos de su grupo (Pd, Rh, Ir, Ru y Os), las menores resistividades eléctricas de los metales de transición [5].

2.2 Sistema circonio-platino.

- La primera publicación de un estudio detallado del sistema circonio - platino data del año 1.961, y es debida a E. G. Kendall, C. Hays y R. E. Swift [2]. Los trabajos previos se referían en forma parcial a la presencia de algún compuesto intermetálico, tales los detallados en las publicaciones de Wallbaum [3] y M. Hansen y K. Anderko [12] sobre el intermetálico $ZrPt_3$.

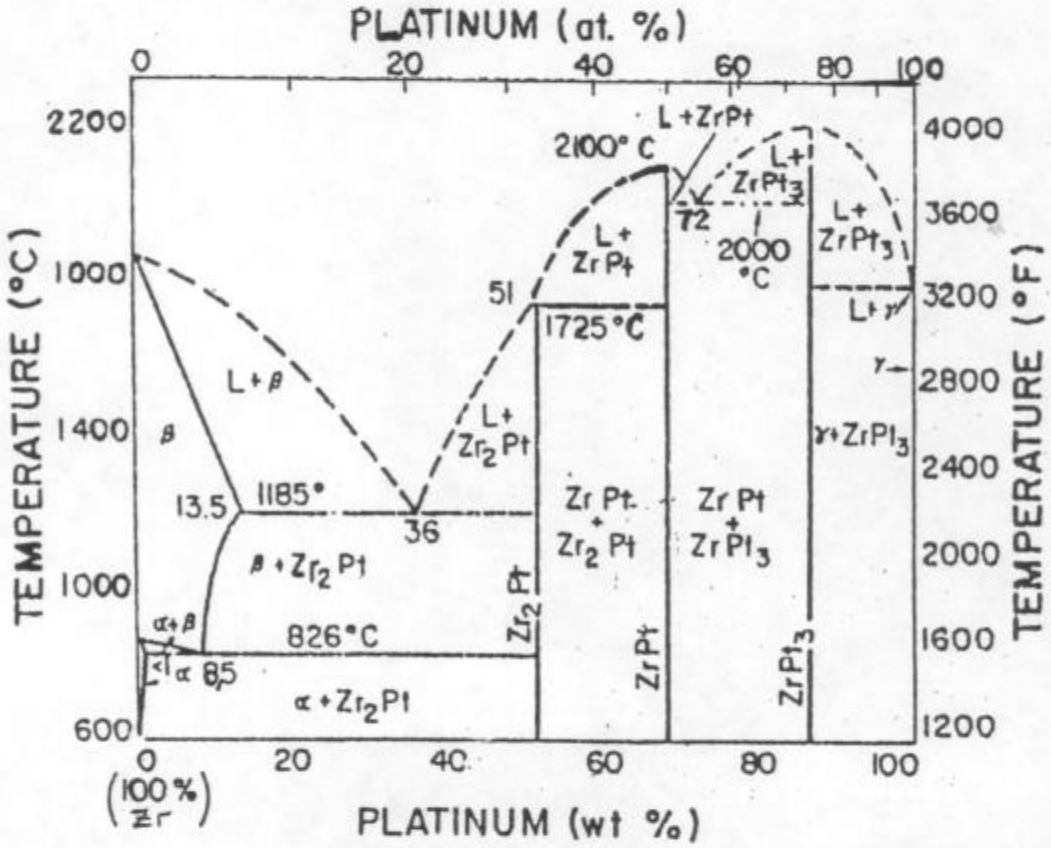


Figura 5. Diagrama de fases del sistema Zr-Pt propuesto por E. G. Kendall, C. Hays y R. E. Swift en 1.961 [2].

- En el diagrama propuesto por E. G. Kendall, C.Hays y R. E. Swift (Figura 5) se precisó la zona rica en circonio, hasta el 50 % at. Pt y se sugirió el resto. Los autores establecieron la existencia de tres fases intermetálicas: Zr_2Pt, ZrPt y $ZrPt_3$.
  Las técnicas experimentales utilizadas en la determinación de los equilibrios fueron: observaciones metalográficas, fusión incipiente y difracción de rayos X.

El resumen de su trabajo es el siguiente:

1. Solubilidad máxima de Pt en βZr: 6,8% at. Pt.
2. Solubilidad mínima de Pt en αZr <0,47% at. Pt.
3. Solubilidad de Zr en Pt puro < 0,5% at. Zr.
4. Reacción eutéctica entre βZr y Zr_2Pt a 1.185 °C y 20,8 % at. Pt.
5. Reacción eutectoide βZr ↔ αZr + Zr_2Pt a 826 °C y 4,16 % at. Pt.
6. Formación de Zr_2Pt como peritéctico a 1.725 °C y 33,35 % at. Pt.
7. Existencia de ZrPt a 50 % at. Pt , con punto de fusión a 2.100 °C.
8. Formación de $ZrPt_3$ a una temperatura mayor que 2.120 °C a 75 % at. Pt.
9. Reacción eutéctica entre ZrPt y $ZrPt_3$ a aproximadamente 2.000 °C y 64,5 % at. Pt.
10. No se encontró solidus en aleaciones ricas en Pt por debajo de 1.425 °C.
11. Posible reacción eutéctica entre Pt y $ZrPt_3$ alrededor de los 1.770 °C y con una composición de Zr menor que 0,5% at.
12. Se propone una extensión del liquidus en aleaciones ricas en Pt desde aproximadamente 1.770 °C y menos que 0,5% at. Zr hasta un punto mayor que 2.120 °C a 75 % at. Pt.

- En 1.965, R. P. Elliot [13], publicó una revisión que no modificaba el diagrama propuesto por E. G. Kendall y col. incluyendo al mismo tiempo la mención de los aportes de:

1. A. E.Dwight y P. A. Beck [14], quienes informaron sobre la estructura del compuesto intermetálico ZrPt ,
2. M. V. Nevitt y L. H. Schwartz [15],quienes habían informado de la ocurrencia de una fase de estructura fcc, del tipo Ti_2Ni, conteniendo 25 % at. Pt, en presencia de 6.000 ppm de oxígeno. En este trabajo también se mencionaba una fase no identificada de 23 % at. de contenido de Pt en presencia de 240 ppm de oxígeno.
3. H. Nowotny [16], quien se refirió al compuesto $ZrPt_3$,
4. M. Hansen y K. Anderko [12], quienes también estudiaron el compuesto $ZrPt_3$.

- En 1.967 T. K. Biswas y K. Schubert [17] identificaron la fase Zr_2Pt propuesta por E. G. Kendall y col. [2] con una estructura tipo Mn_5Si_3 en una aleación de composición 37,5 % at. Pt recocida a 1.300 °C durante una hora.

- En 1.969 Shunk [18] recogió la propuesta de nuevas fases intermetálicas hecha por A. Raman y K. Schubert [19]. Específicamente se mencionan Zr_2Pt_{3-x}, Zr_4Pt_5 y (estable sólo a altas temperaturas) $ZrPt_{1+x}$, del cual se detalla la estructura. También confirmó la existencia del compuesto Zr_2Pt (del tipo Zr_5Ir_3, estudiada por H. Nowotny[16]) y de la fase del tipo Ti_2Ni estabilizada con oxígeno citada por R. P. Elliot [13].

  Un comentario adicional de este autor es que, en vista de estos resultados, es necesaria una mayor investigación de la zona de composición 0 - 50 % at. Pt.

- En 1.970 A. S. Darling, G. L. Selman y R. Rushford[20] publicaron los resultados de su investigación en la zona rica en Pt del diagrama. Determinaron la formación congruente de $ZrPt_3$ a 2.140 °C en una composición de 24,2 % at. Zr. Además propusieron, en lugar de la reacción eutéctica hasta entonces aceptada, una transformación peritéctica

$$\text{líquido} + ZrPt_3 \leftrightarrow \gamma Pt$$

  a 1.986 °C ± 3 °C en una composición de 20,4 % at. Zr, con composiciones a la temperatura peritéctica de: 14,12 % at. Zr (líquido) y 23,2 % at. Zr ($ZrPt_3$).

- En 1.973 se presentó en el *Metals Handbook* [21] un diagrama adoptando la propuesta de A. S. Darling G. L. Selman y R Rushford [20] y mostrando:

1. la formación congruente de $ZrPt_3$ a 2.154 °C,
2. la reacción peritéctica mencionada

$$\text{líquido} + ZrPt_3 \leftrightarrow \gamma Pt \qquad \text{a } 1.963\ °C,$$

3. la formación peritéctica de Zr_5Pt_3 a 1.727 °C en la composición estequiométrica (esta última establecida por T. K. Biswas y K. Schubert [17] y confirmada por Schubert en 1.973 [22]).

El diagrama se muestra en la Figura 6.

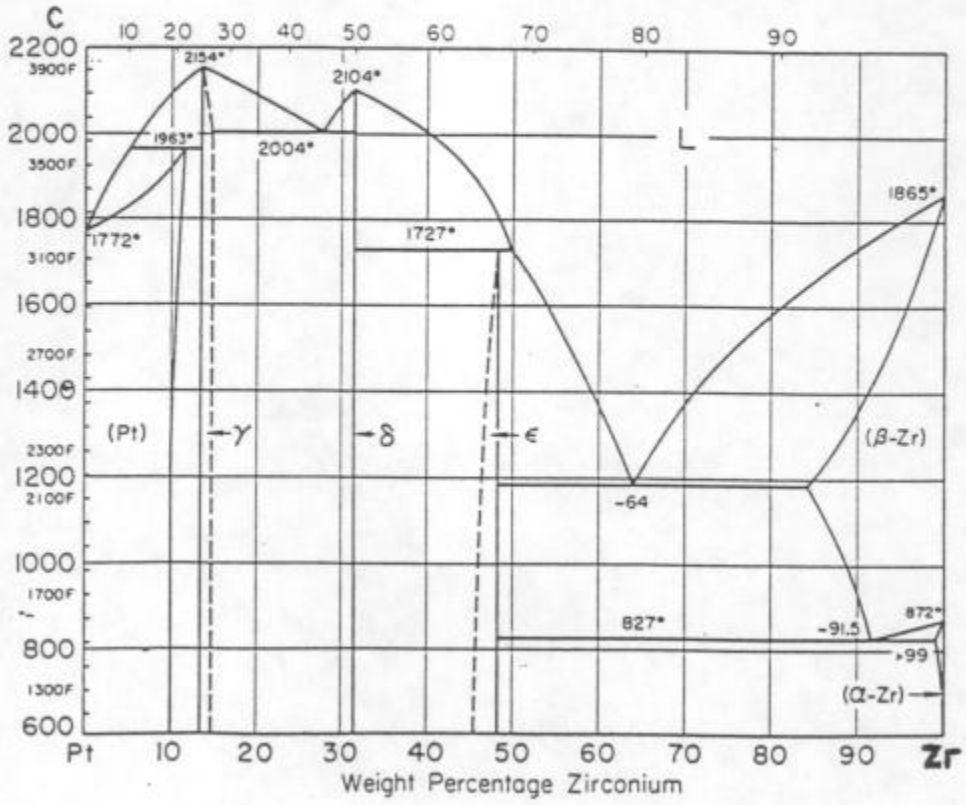


Figura 6. Diagrama de fases del sistema Zr-Pt propuesto en la edición de 1.973 de Metals Handbook [21].

- Un nuevo diagrama de fases hasta el 50 % at.Zr fue publicado en 1.973 por E. M. Savitsky, V. P. Polyakova y L. I. Voronova [23] . Estos autores propusieron:

1. Formación congruente de $ZrPt_3$ con un ancho de solubilidad de 1,5 % at. a 2.000 °C.
2. Transformación peritéctica a 1.780 °C líquido + $ZrPt_3 \leftrightarrow \gamma Pt$.
3. Identificación de la fase γPt como fcc con parámetro de red variando entre 3,923 Å y 3,940 Å en el rango de solución sólida e invariante en la zona bifásica (Pt + Pt_3Zr).
4. Solubilidad de Zr en Pt : 11 % at. a alta temperatura hasta 10 % at. a 1.500 °C.
5. Formación congruente de ZrPt con un angosto rango de solubilidad a 2.100 °C.
6. Reacción eutectoide de $ZrPt_3$ y ZrPt a 1.855 °C en 45 % at. Zr.
7. Formación con transformación peritéctica de Zr_5Pt_3 o Zr_2Pt a 1.725 °C.
8. Confirmación de la existencia del compuesto químico Zr_3Pt.

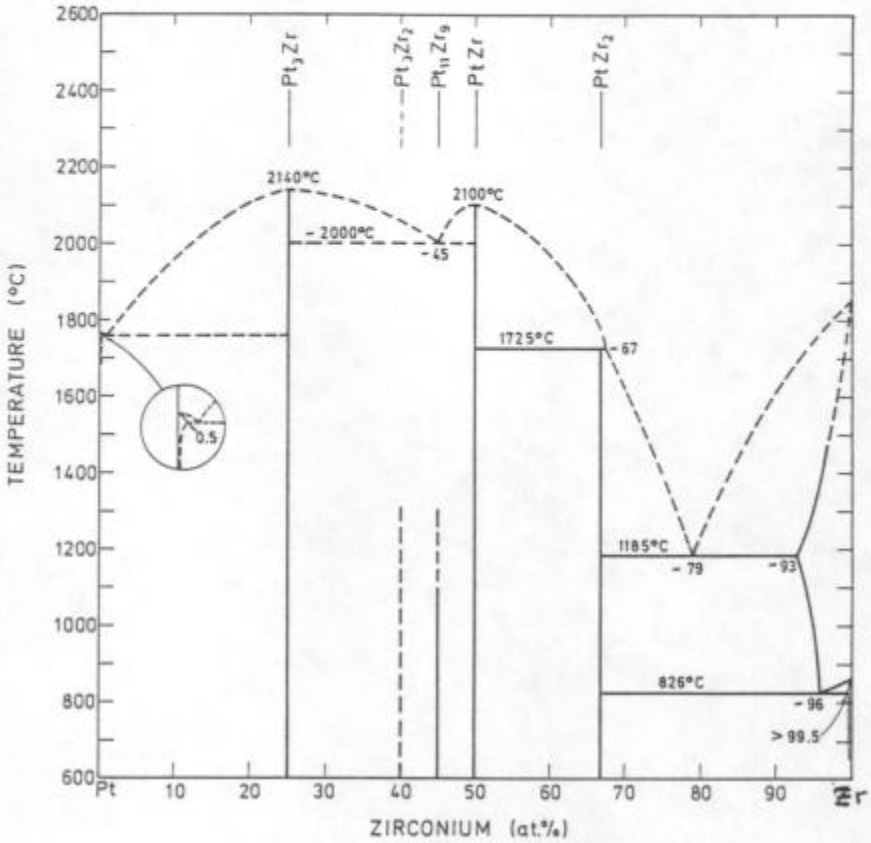


Figura 7. Diagrama de fases del sistema Zr-Pt propuesto por O. Kubaschewski y Von Goldbeck en 1.976 [24].

- Posteriormente (1.976) fue publicada en un libro dedicado al circonio una revisión realizada por O. Kubaschewsky y Von Goldbeck [24] quienes vuelven a proponer el diagrama de E. G. Kendall y colaboradores [2]. Su propuesta se muestra en la Figura 7. Recogieron además en este trabajo nuevos aportes, entre ellos el de S. C. Panda y S. Bhan [25], quienes propusieron la existencia de la fase Zr_9Pt_{11} con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo y una composición de 45 % at.Zr. O Kubachewsky y O. Von Goldbeck sugieren que podría ser idéntica a la fase Zr_4Pt_5 (44,44 at. % Zr) postulada por A. Raman y K. Schubert [19] sin otra caracterización y la incluyen en el diagrama bajo la denominación Zr_9Pt_{11}.

  Incluyeron también la fase Zr_2Pt_3 en la composición de 40 % at. Zr.

- En un trabajo anterior los recién mencionados S. C. Panda y S. Bhan [25] identificaban la fase Zr_7Pt_{10}.

- En 1.977 P. J. Meschter y W. L. Worrell [26] publicaron sus resultados para la zona rica en platino del diagrama proponiendo la existencia de las fases:

1. $ZrPt_8$ (con un rango de existencia entre 5% y 10% at. Zr) y $ZrPt_5$ ubicada en la composición estequiométrica. La fase $ZrPt_8$ había sido identificada en 1.968 por P. Krautwasser, S. Bhan y K. Schubert [27] como tetragonal en una aleación $Zr_{11}Pt_{89}$.
2. $ZrPt_5$. Identificaron el compuesto $ZrPt_5$ con la fase previamente identificada como $ZrPt_{3+x}$ por P. Krautwasser, S. Bahn y K. Shubert [27] o como $ZrPt_4$ por K. Schubert [28].

- La existencia de las fases $ZrPt_3$, Zr_9Pt_{11} y Zr_5Pt_3 fue confirmada en 1.990 por V. N. Kuznetsov, G. P. Zhmurko y E. M. Sokolovskaya [29].

En 1.993 H. Kleycamp [30] mencionó algunas discrepancias con respecto a la solubilidad de Zr en Pt indicando que sería de 11 % at. a la temperatura peritéctica 1.780 °C según E. Savitski, V. Polyakova, N. Gorina y N. Roshan [5], de 19 % at. Zr a 1.750 °C según A. S. Darling, G. L. Selman y R. Rushford [20] y de 17 % at.Zr a 1.000 °C según H. J. Schaller [31].

- La última revisión, debida a D. Arias y L. Gribaudo[6] en el año 1.993, introduce modificaciones con respecto al último diagrama completo publicado (en 1.976, por O. Kubaschewsky y Von Goldbeck [24]). Ellas son:

1. Presencia de un dominio de existencia para el compuesto intermetálico $ZrPt_8$.
2. Transformación tipo peritéctica:

$$\text{líquido}_{(x=92)} + ZrPt_3 \leftrightarrow \gamma Pt_{(x=90)}\text{, a T=1860 °C}$$

3. Formación del compuesto Zr_7Pt_{10} en lugar de Zr_2Pt_3
4. Formación del compuesto $ZrPt_{3+x}$
5. Cambio en el trazado de algunos de los límites de fases, especialmente el que corresponde a la curva liquidus.

El diagrama se muestra en la Figura 8.

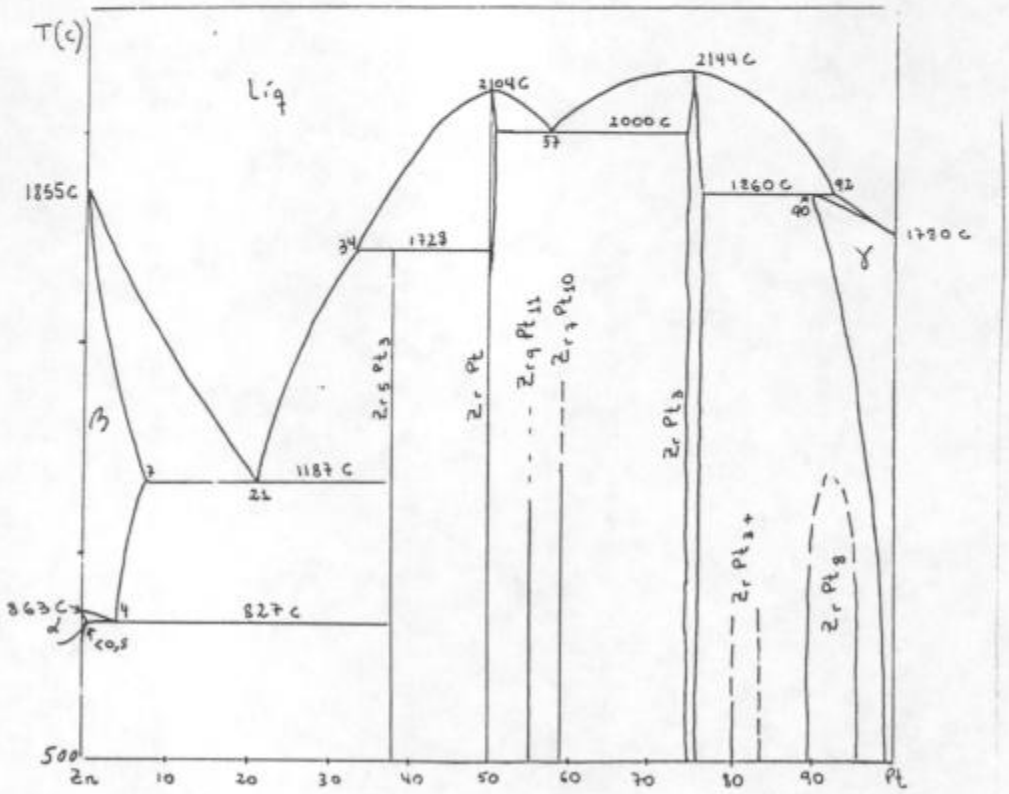


Figura 8. Diagrama de fases propuesto por D. Arias y L.Gribaudo en 1.993 [6].

3. Tecnicas experimentales.

El detalle del trabajo experimental abarcará:

1. la preparación de cinco aleaciones con distintas concentraciones de Zr y Pt en las cuales se observó la estructura de fundición y la resultante de tratamientos térmicos,
2. la descripción de la técnica de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura, y
3. el modelado termodinámico a partir de datos experimentales.

3.1 Fabricación de las aleaciones.

Los materiales de partida fueron circonio de pureza nuclear (99.8 %) y platino de pureza 99.9% para las aleaciones M1, M2 y M3, de composición 2,5 % at. Pt, 6,1 % at. Pt y 85 % at. Pt respectivamente. (Apéndices 1 y 2).

Se prepararon otras dos aleaciones (llamadas P1 y P2) a partir de circonio de pureza 99.95% y platino de la misma pureza que las anteriores. Las composiciones de P1 y P2 fueron: 2,5 % at. Pt y 6,1 % at. Pt respectivamente.(Apéndices 1 y 2).

Se tuvo especial cuidado de no introducir impurezas adicionales en las aleaciones. En tal sentido, se desbastó el circonio, se lo decapó con una solución de 45 ml de ácido nítrico y 5 ml de ácido fluorhídrico en 55 ml de agua destilada y se lo desengrasó sumergiéndolo en éter sulfúrico en "baño María". El platino sólo se desbastó con papel de granulometría 600 y se desengrasó de la manera descripta.

La fundición se hizo en horno de arco, con electrodo de tungsteno no consumible, en crisol de cobre refrigerado con agua y atmósfera controlada de argón.

En todos los casos se siguió el siguiente procedimiento:

1. limpieza del crisol que consistió en el desbastado con papel al agua grueso, ataque químico con una solución de ácido nítrico en agua destilada (20%), y enjuague con agua destilada y luego alcohol.
2. luego se evacuó la cámara hasta una presión de 10 Pa, se purgó con argón y se fijó una ligera sobrepresión (0.12 Pa aproximadamente) de argón.

3. fundición de una muestra de circonio-titanio con el fin de que absorba el oxígeno que pudiera haber quedado en la campana (oxígeno residual).
4. fundición de la aleación, cuatro veces seguidas invirtiendo cada vez el "botón" formado para favorecer la homogenización.
5. los botones se enfriaron dentro del horno manteniendo la atmósfera de argón.

En la Figura 9 se muestra un esquema del horno.

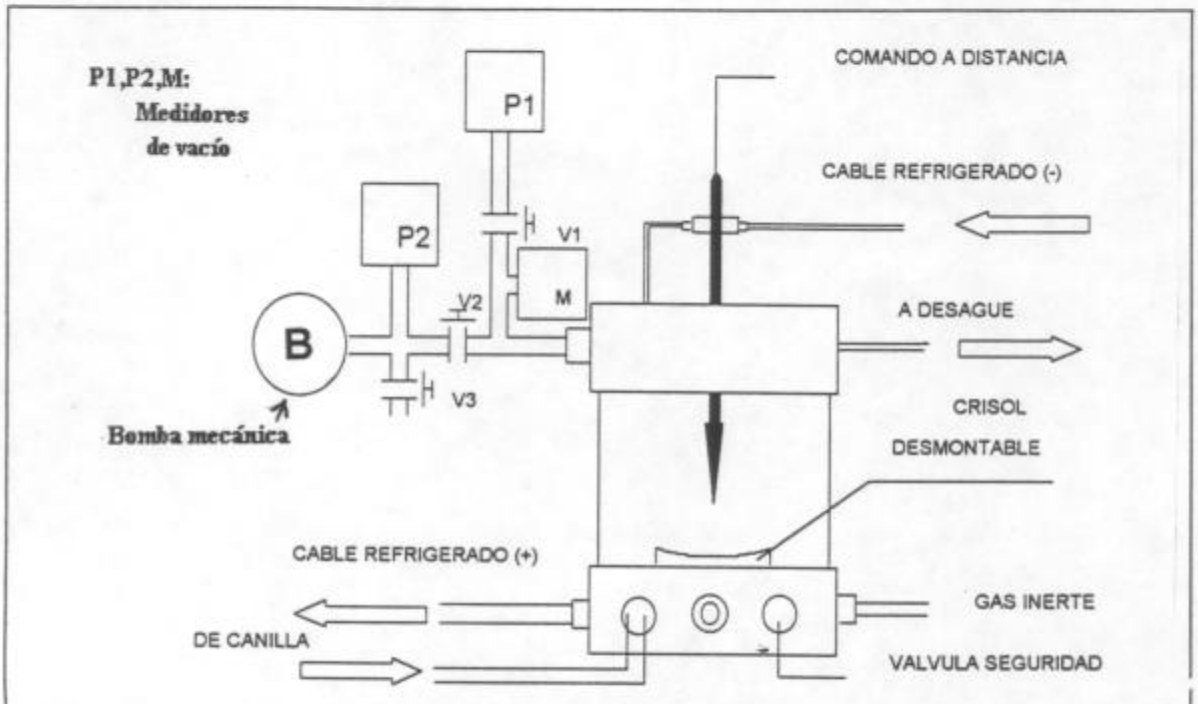


Figura 9. Esquema del horno de arco.

3.2 Tratamientos térmicos.

Las muestras para tratamientos térmicos fueron:

1. desbastadas, desengrasadas (de la manera ya descripta) y pesadas con el objeto de facilitar su identificacion posterior.
2. Colocadas en tubos de vidrio de sílice bajo atmósfera de argón envueltas en hojas de tantalio para evitar el contacto con el vidrio.

Con el objeto de homogeneizar la estructura de partida en todas las muestras se realizó un tratamiento previo de 2 hs. a 1.000 °C salvo en la muestra M3 tratada a

1.320 °C.

Finalizados los tiempos de recocido, las muestras se templaron en agua a temperatura ambiente sin rotura de los tubos.

Una excepción en cuanto a la técnica empleada en los recocidos la constituyó el tratamiento a 1.320°C. Por tratarse de temperatura más alta, no se usó tubo de cuarzo sino de mullite. El dispositivo consistió en un tubo mullite con terminación soldada de vidrio en una boca abierta. Este extremo, luego de introducida la muestra, se cerró con una tapa también de vidrio sellada con pizeína. Con el fin de lograr dentro del tubo una atmósfera no contaminante, se soldó una prolongación de vidrio de la tapa a la columna (cámara) de un equipo de vacío. Finalmente la abertura se selló manteniendo una presión de argón equivalente a la presión atmosférica a 1.320°C. Luego del tratamiento el tubo con la muestra se enfrió dentro del horno.

Las condiciones de los tratamientos térmicos realizados se presentan en la Tabla **1**.

aleación-	TT							
%at.Pt	790°C 336 hs	820°C 336 hs	820°C 672 hs	843°C 268 hs	1000°C 138 hs	1000°C 168 hs	1050°C 973 hs	1320°C 3 hs
M1-2.5				✓				
M2-6.1				✓	✓			
M3-85							✓	✓
P1-2.5	✓	✓						
P2-6.1	✓	✓	✓			✓		

Tabla 1. Tratamientos térmicos

3.3 Técnicas de análisis.

3.3.1 Técnicas usadas para la caracterización y determinación de las composiciones de las fases presentes.

Las muestras se estudiaron con técnicas de metalografía óptica y electrónica de barrido, se caracterizaron las fases presentes por difracción de rayos X y se determinaron las composiciones por microsonda electrónica.

3.3.1.1 Metalografías.

Con el fin de poner a punto las condiciones de pulido y ataque para revelar la estructura en las muestras fue necesario, previa búsqueda bibliográfica, efectuar numerosas pruebas con diversos tipos de reactivos. Las condiciones óptimas de pulido y ataque difirieron para las muestras ricas en circonio y las ricas en platino, para las muestras fabricadas con circonio de pureza nuclear y las fabricadas a partir de circonio más puro.

- En las muestras **ricas en circonio** se comenzó con el procedimiento tradicional de desbaste al agua con papel esmeril de distintas granulometrías (220, 320, 400 y 600) y ataque con la solución que la experiencia existente en el Grupo de Transformaciones de Fases indicaba para muestras ricas en circonio:

  agua destilada, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en las proporciones 50:45:5.

  Este ataque no resultó efectivo, ya que la muestra aparecía sobreatacada. Aún con el mismo ataque diluido en agua destilada (se diluyó hasta 10 veces la solución original en intentos sucesivos) se seguía observando sobreataque.

  Otras soluciones de ataque que se prepararon también sobreatacaron la muestra:

1. solución en agua destilada de ácido nítrico y fluorhídrico en las proporciones 92:3:5 sugeridas en la literatura (E. G. Kendall. C. Hays y R. E. Swift [2]).
2. solución en glicerina de ácido nítrico y ácido fluorhídrico en las proporciones 50:45:5.
3. solución de glicerina, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en las proporciones 92:3:5.

El ataque finalmente efectivo fue una solución de ácido láctico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico en las proporciones 92:5:3.

Otra dificultad que se percibió llegando a este punto fue la deformación que generaba el pulido con papel al agua. La "estructura" revelada por el ataque no era otra cosa que la de deformación del pulido.

El mismo resultado se tuvo con papeles de granulometría más fina que 600, con pasta de alúmina (gruesa y fina) y con pasta de diamante de 7 μm.

Se observó que el único pulido que no provocaba la aparición de la deformación superficial era el realizado con pasta de diamante de 1 μm.

Otra observación a tener en cuenta fue que las muestras P1 y P2 eran más sensibles a la deformación que las muestras M1 y M2 (con mayor cantidad de impurezas). En efecto, en los cortes de M1 y M2 se pudo revelar la estructura con ataque químico luego de un muy breve pulido con papel 600, mientras que esto no fue posible en los de P1 y P2 para los cuales siempre fue necesario el pulido con pasta de diamante de 1 μm.

- En las muestras **ricas en platino** se siguió la misma técnica de pulido con papeles al agua (hasta granulometría 600), pero fue necesario variar el ataque químico.
  Se utilizó en un principio una solución en agua destilada de ácidos nítrico y clorhídrico, en las proporciones 50:25:25 que no resultó efectiva.
  Tampoco lo fue la misma solución con el agregado de unas gotas de ácido fluorhídrico.
  Finalmente el ataque que reveló la estructura fue una solución de agua destilada, ácidos clorhídrico y nítrico en las proporciones 30:45:25. Cabe comentar que este ataque se realizó durante tiempos largos (alrededor de 60 minutos) con la precaución de agitar periódicamente para remover los productos de la reacción.

3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido.

Las muestras pulidas y atacadas se observaron en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Philips, modelo PSEM-500, con aumentos desde 12X hasta 80000X.

En algunos casos las muestras se habían incluido en acrílico para facilitar su manejo, por lo que fue necesario metalizarlas con oro para las observaciones.

3.3.1.3 Microanálisis cuantitativo.

Para el microanálisis cuantitativo realizado con microsonda electrónica las muestras fueron pulidas y levemente atacadas en algunos casos o pulidas nuevamente luego del ataque en otros. El objeto de esto fue lograr una superficie lo más plana posible para que el relieve no afectara las mediciones pero pudiendo al mismo tiempo conservar la estructura revelada.

En algunas muestras se realizó la medición con la muestra sólo pulida y también con la muestra tratada en la forma que se explicó en el párrafo anterior. La comparación de las mediciones mostró que los resultados y su dispersión eran semejantes en ambos casos.

Las mediciones para cada fase fueron promediadas.

El equipo que se utilizó es marca CAMECA modelo SX50 con patrones de composición 100% de Zr y Pt; y un software de calibración de patrones, declaración de condiciones analíticas y corrección de análisis cuantitativo marca CAMECA.

3.3.1.4 Difracción de rayos X.

Se obtuvieron espectros de difracción de rayos X de polvos de las muestras de fundición y de las tratadas térmicamente con un equipo marca Phillips, modelo PW3710. Con el objeto de determinar las estructuras se usó para comparación la base de datos editada en CD-ROM por JCPDS International Centre for Diffraction Data en 1.993 (en particular, las fichas correspondientes a Zr, Zr_5Pt_3, ZrPt y Pt).

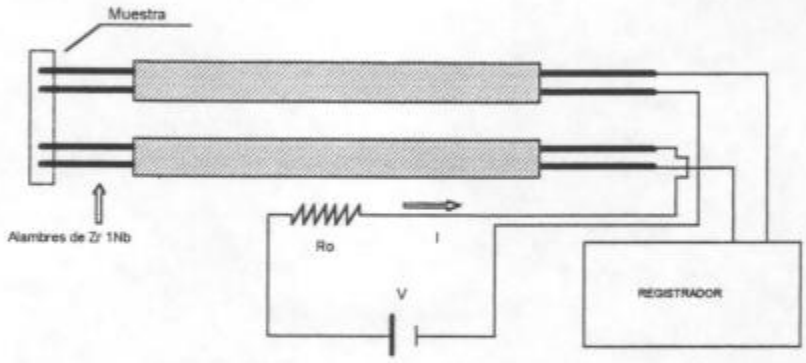
3.3.1.5 Medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

Estas experiencias se realizaron para determinar la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \alpha+\beta$ en las muestras ricas en circonio (M1, M2, P1 y P2). Una experiencia adicional se realizó con una muestra de circonio de pureza nuclear sin alear para determinar la temperatura de transformación del circonio usado en las aleaciones M1 y M2.

Se utilizó un equipo construido en el Grupo de Transformaciones de Fases que en parte debió reacondicionarse, como se detalla más abajo.

Un esquema del dispositivo experimental incluyendo un detalle de la ubicación de la muestra se representa en la Figura 10.

La muestra (pulida con papel abrasivo de carburo de silicio al agua de granulometría 600 y desengrasada con éter caliente) se soldó con una soldadora de punto según el sistema de cuatro puntas a cuatro alambres conductores de Zr-1Nb. Los alambres exteriores conducían la corriente eléctrica provista por una fuente de tensión marca Kepco dispuesta en serie con una resistencia patrón marca Ruhstrat, mientras que en los interiores se medía la señal de tensión (proporcional a la resistencia de la muestra). La resistencia utilizada fue de 80 Ω (mucho mayor que la de la muestra) con lo cual se logró una corriente prácticamente constante. Junto a los alambres se colocó una termocupla de Pt - Pt 10%Rh y el conjunto se introdujo en un tubo de vidrio de sílice conectado a un equipo de alto vacío (marca Vecco, modelo VS-9, con el cual se alcanzaron vacíos de hasta $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ Pa). Se tuvo especial cuidado en colocar la punta de la termocupla y la muestra en la misma isoterma (la muestra en forma tangente, por tratarse de una barrita) y de no tocar el tubo con la muestra para evitar reacciones entre ésta y el vidrio de sílice.



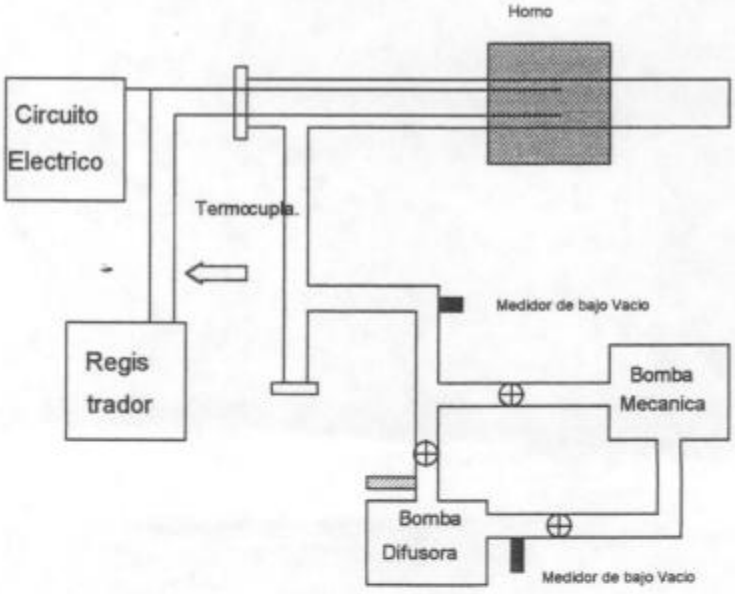


Figura 10. Esquema del equipo usado para medición de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Arriba: detalle de la muestra soldada a los alambres conductores de Zr-1 % Nb.

Los alambres conductores de Zr-1Nb aislados en vainas de alúmina estaban conectados en el extremo opuesto al de la ubicación de la muestra a cuatro pasantes de una brida que sella el dispositivo de vacío. Esta conexión debió ser reacondicionada. Dos problemas requerían solución: el largo de los alambres no permitía la ubicación de la muestra y la termocupla a la misma distancia de la boca del horno, y por otro lado la aislación de los alambres entre sí y con la carcaza metálica del dispositivo de vacío (antes de la reparación se registraba ruido en la señal de tensión). Se agregaron alambres de cobre convenientemente pulidos y desengrasados conectados mediante conectores de cobre a los alambres de Zr-1Nb y soldados en el otro extremo a los pasantes de la tapa de sellado del equipo de vacío.

El tubo se introdujo en un horno tubular fabricado recientemente en el Grupo de Transformaciones de Fases [32] controlado por un programador Yamatake-Honeywell DCP-200 digital, por medio del cual se eligió una velocidad de calentamiento y enfriamiento en 3°/min.

Las señales de tensión y de temperatura se adquirieron simultáneamente en un registrador marca Honeywell, modelo DPR 100 y en un programa de adquisición de datos diseñado previamente [32].

En cuanto a la preparación y diseño de las muestras, se cortaron en forma de barrita de sección pequeña (1 mm^2).

Con cada muestra se realizaron tres experiencias sucesivas.

Finalmente con los datos adquiridos se graficaron curvas de resistividad normalizada al más alto valor obtenido en función de la temperatura.

Gracias a la diferencia importante entre los valores de resistividad de las fases αZr y βZr en la temperatura de transformación, se pudo determinar $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha+\beta}$.

3.4 Modelado termodinámico.

Utilizando datos experimentales propios y de la literatura se modelaron termodinámicamente las fases y se obtuvo un diagrama calculado de temperatura en función de la composición en la zona rica en circonio hasta el 50 % atómico de Pt.

El punto de partida fue la descripción de la energía libre de Gibbs de exceso de cada fase considerada con un desarrollo del tipo llamado de Redlich-Kister:

$$G^E = x_1 x_2 (L_0 + L_1 (x_1 - x_2) + L_2 (x_1 - x_2)^2 + L_3 (x_1 - x_2)^3 + ...)$$

Aquí, los coeficientes L_i son dependientes de la temperatura en forma de polinomios en T y TlnT :

$$L_i = V_{i1} + V_{i2} T + V_{i3} T \ln T + V_{i4} T^2 + V_{i5} T^3 + V_{i6} T^{-1}$$

El archivo de computación utilizado para la modelización de las fases se muestra en el Apéndice 5.

Dado que las variables termodinámicas energía libre de Gibbs (G), calor específico a presión constante (c_p), entalpía (H) y entropía (S) se encuentran relacionadas, los mismos parámetros V_{ij} intervendrán en las expresiones para todas ellas. Por lo tanto, la obtención de un conjunto de parámetros optimizados permite describir las cuatro funciones. (En el Apéndice 3 se muestra un caso sencillo).

La estimación de dichos parámetros se hizo mediante un programa de optimización (el módulo PARROT del sistema THERMOCALC, implementado por Jan-Olof Andersson en 1.993 [33]) que combina datos experimentales de distintos tipos (datos del diagrama de fases experimental y propiedades termodinámicas) en un método de cuadrados mínimos. Este método, con una rutina iterativa, minimiza las diferencias entre los datos experimentales y los calculados hasta llegar a un valor óptimo dado por un límite prefijado [34]. El resultado que muestra es un conjunto de valores para los parámetros V_{ij}.

Otro módulo del mismo programa (el módulo POLY-3) se ocupa luego de calcular y graficar el diagrama de fases en base a los parámetros optimizados.

En la Tabla 2 se presentan los datos experimentales utilizados en el programa de cálculo y optimización de los parámetros. En el Apéndice 4 puede verse la forma en que se incluyeron estos datos en el archivo de computación utilizado.

Las composiciones de los compuestos intermetálicos se tomaron como las estequiométricas.

Temperatura de fusión	Condiciones de las transformaciones invariantes	ΔH_f (J/mol)	Condiciones de equilibrios bifásicos	Referencia
ZrPt, 2.100 °C		-174000		[5] y[35]
	Liq+ZrPt↔Zr_5Pt_3 1.728°C x(Liq)=34%at.Pt			[6]
	Liq↔Zr_5Pt_3+βZr 1.187 °C x(Liq)=21%at.Pt x(βZr)=7%at.Pt			[6]
	βZr↔αZr+Zr_3Pt 800 °C x(αZr)=0,2%at.Pt x(βZr)=3,8%at.Pt			Presente trabajo.
			eq. Liq y βZr 1.700°C x(βZr)=1%at.Pt x(Liq)=4%at.Pt	[6]
			eq. Liq y βZr 1.500°C x(βZr)=3%at.Pt x(Liq)=9,5%at.Pt	[6]
			eq. Liq y βZr 1.300°C x(βZr)=5,5%at.Pt x(Liq)=16,5%at.Pt	[6]
			eq. Liq y Zr_3Pt 1.300°C x(Liq)=23%at.Pt	[6]
			eq. Liq y 1500°C x(Liq)=26,5%at.Pt	[6]
			eq. Liq y ZrPt 1900°C x(Liq)=40,5%at.Pt	[6]
			eq. Liq y ZrPt 2050°C x(Liq)=45%at.Pt	[6]
			eq.Zr_3Pt y βZr 998°C x(βZr)=%at.Pt	Presente trabajo.
			eq. Zr_3Pt y βZr 818°C x(βZr)=%at.Pt	Presente trabajo.
			eq. Zr_3Pt y αZr 789°C x(αZr)=0,2%at.Pt	Presente trabajo.

Tabla 2. Datos experimentales usados en el cálculo.

4. .Resultados experimentales.

4.1 Zona rica en circonio.

4.1.1 Identificación de las fases presentes.

4.1.1.1 Aleaciones fundidas a partir de circonio de pureza nuclear.

Se comenzó el trabajo con la fabricación de dos aleaciones a partir de circonio de pureza nuclear (99,8%): M1 y M2 de composiciones 2,5 % at. Pt y 6,1 % at. Pt respectivamente.

- La observación metalográfica de la muestra M1 de fundición mostró una estructura fina tipo Widmanstätten. La micrografía óptica correspondiente se muestra en la Figura 11.

Por tratarse, precisamente, de una estructura fina, la composición de las fases presentes no pudo ser medida en microsonda electrónica.

El análisis por difracción de rayos X mostró la existencia de las fases αZr y Zr_5Pt_3. Por otro lado, hubo picos que no pudieron atribuirse a ninguna fase conocida.

- La observación metalográfica de la muestra M2 de fundición mostró la existencia de precipitados en una matriz αZr. La micrografía óptica correspondiente se muestra en la Figura 12.

La forma y tamaño de los precipitados (angostos y pequeños) no permitió obtener mediciones confiables de su composición en la microsonda electrónica.

El análisis de los diagramas de difracción de rayos X, como en el caso anterior, permitió identificar la fase αZr. También en este caso resultaron picos no atribuibles a ninguna fase conocida.

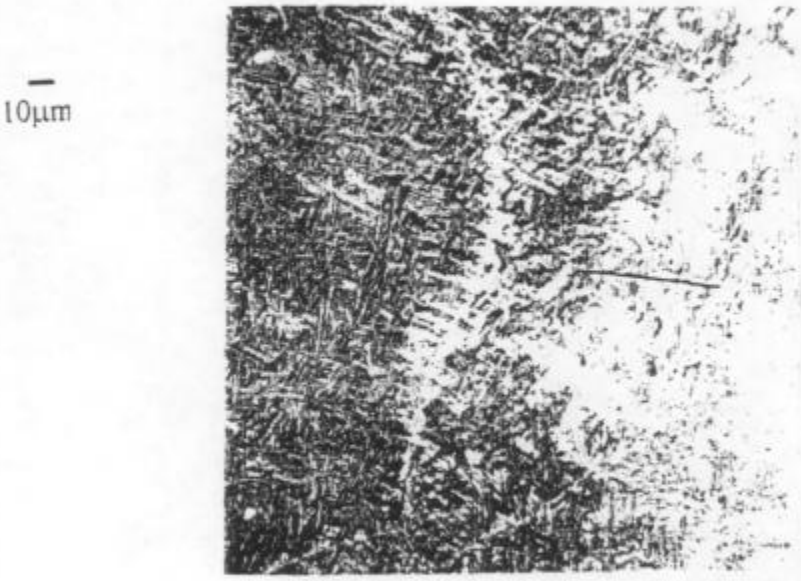


Figura 11. Micrografía óptica de la muestra M1 (2,5 % at. Pt) de fundición.

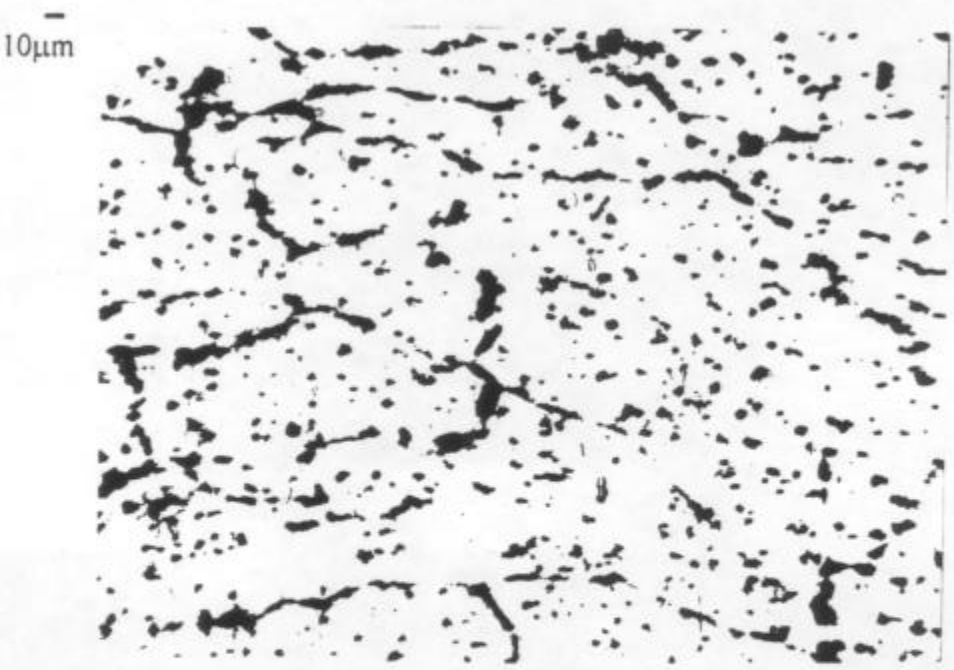


Figura 12. Micrografía óptica de la muestra M2 (6,1 % at. Pt) de fundición.

Una muestra de la aleación M1 se trató térmicamente 268 hs. a 843°C. La elección de esta temperatura estuvo guiada por el trabajo de E. G. Kendall y col. [2], según el cual a dicha temperatura se estaría en un campo bifásico. Una micrografía electrónica de barrido de esta muestra puede verse en la Figura 13. Se observó una estructura de placas lisas de fase αZr y matriz. Llamaremos a esta matriz fase β^t indicando que esta región fue fase β a la temperatura de tratamiento y transformó en fase α con composición diferente.

Del microanálisis cuantitativo surgieron los siguientes resultados:

1. en las placas αZr se midió una composición de $(0,2 \pm 0,1)$ % at. Pt
2. en la matriz β^t la composición medida fue de $(3,5 \pm 0,1)$ %at. Pt.

El análisis de los espectros de difracción de rayos X permitió la identificación de los picos correspondientes a la fase αZr. Algunos picos no pudieron ser atribuidos a ninguna fase conocida.

- A la misma temperatura (843 °C - 268 hs.) se trató térmicamente una muestra de la aleación M2.

La metalografía (Figura 14) muestra la coexistencia de tres fases: placas de fase αZr, precipitados y matriz β^t.

Las mediciones realizadas en la microsonda electrónica permiten dar los siguientes valores para las composiciones de las fases:

αZr: $(0,5 \pm 0,1)$ % at. Pt

β^t: $(3,5 \pm 0,1)$ % at. Pt.

pp: $(27 \pm 0,1)$ % at. Pt.

El espectro de rayos X mostró picos correspondientes a la fase αZr, varios picos identificados con la fase Zr_5Pt_3 y picos sin identificar.

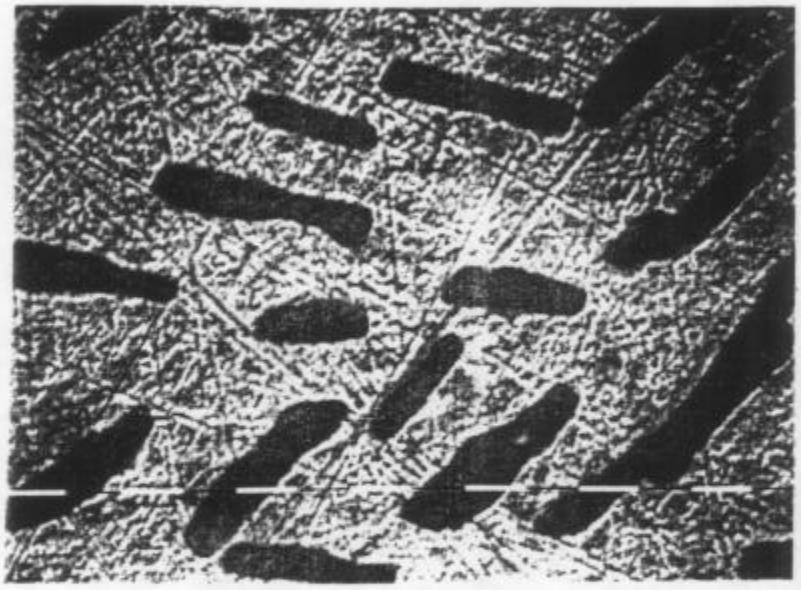


Figura 13. Micrografía electrónica de barrido de la muestra M1 (2,5 % at. Pt) tratada térmicamente (843 ° C - 268 hs.).

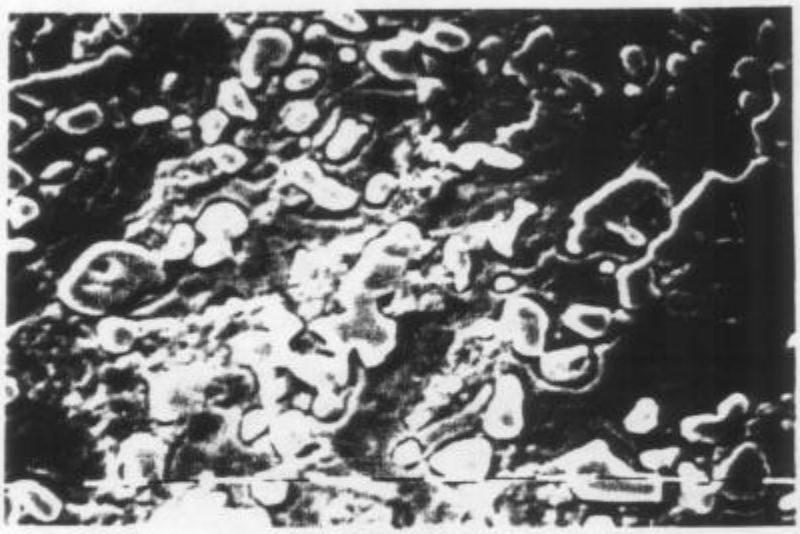


Figura 14. Micrografía electrónica de barrido de la muestra M2 (6,1 % at. Pt) tratada térmicamente (843 ° C - 268 hs.).

- Otra muestra de la aleación M2 se trató térmicamente a 1.000 °C (138 hs).

Se observaron metalográficamente (Figura 15) precipitados en una matriz β^t, con las siguientes composiciones medidas en microsonda electrónica:

β^t: (5,4± 0,2) % at. Pt

pp: (28 ± 0,1)% at. Pt

El análisis del espectro de rayos X mostró picos pertenecientes a la fase αZr y picos que no pudieron ser atribuidos a ninguna fase conocida.

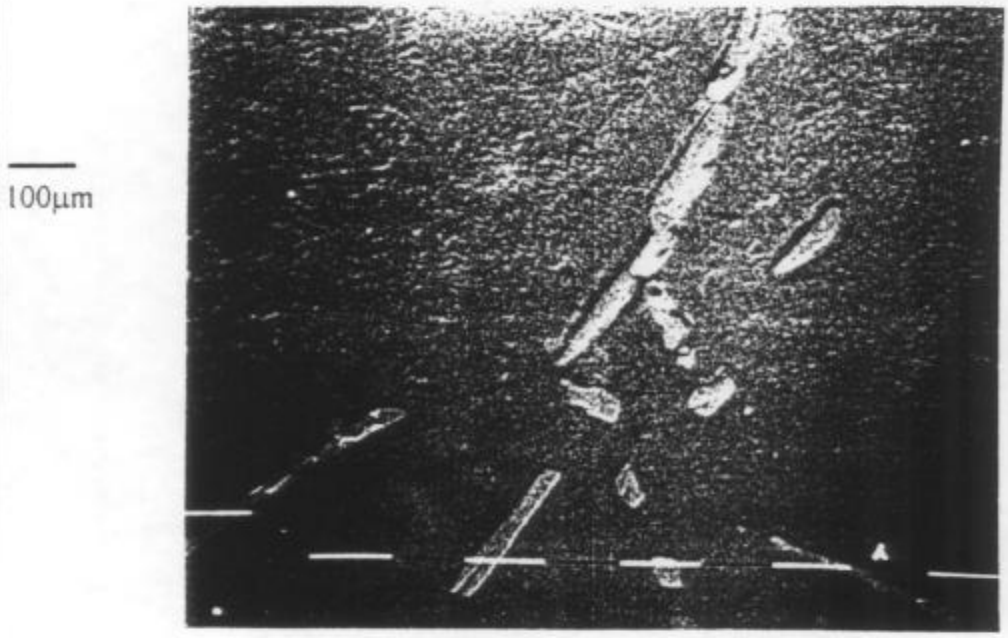


Figura 15. Micrografía electrónica de barrido de la muestra M2 (6,1 % at. Pt) tratada térmicamente (1.000 ° C - 138 hs.).

Los resultados de las mediciones de composición se muestran en la Tabla 3.

	M1	M2	M2
	843 °C	843 °C	1000 °C
α	$0,2 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	-
β^t	$3,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,2$
pp	-	$27 \pm 0,1$	$28 \pm 0,1$

Tabla 3. Medidas de composición por microsonda electrónica correspondientes a las muestras M1 y M2. Las composiciones están expresadas en % at.Pt

Se pueden hacer las siguientes observaciones sobre los valores de la Tabla 3:

* el tratamiento térmico de M2 a 843 °C muestra la coexistencia de una fase precipitada, de la fase β^t y de la fase α a una temperatura a la que no es esperada.
* los tratamientos térmicos de M1 y M2 a la misma temperatura muestran la coincidencia en la medida de composición para la fase β^t.

  Ambas observaciones deben ser interpretadas a partir del estudio del sistema ternario Zr-Pt-O.
* se observa también la existencia de precipitados con composiciones medidas de 27 % at. Pt (843 °C - 268 hs.) y 28 % at. Pt (1000 °C - 138 hs.).

4.1.1.2 Aleaciones fundidas a partir de circonio de mayor pureza.

Con el objeto de analizar si los resultados obtenidos en las muestras M1 y M2 en cuanto a la presencia de una fase alrededor del 25 % at. Pt estaban relacionados con la presencia de impurezas en las aleaciones, se fundieron dos aleaciones con la misma concentración de platino pero con circonio de mayor pureza.

Las nuevas aleaciones fueron llamadas P1 y P2. Trataremos ahora los resultados obtenidos.

- En las metalografías de las muestras de fundición se observó:

1. una estructura fina tipo Widmanstatten en P1,
2. precipitados con un ancho entre 5 y 10 μm sobre la matriz en P2.

El microanálisis cuantitativo en P2 permitió medir para los precipitados una composición de (23,5 ± 1) % at. Pt.

El análisis de los espectros de difracción de rayos X permitió identificar en ambos casos la fase αZr y, en la muestra P1, la fase Zr_5Pt_3. Por otro lado, en las dos muestras hubo picos que no pudieron ser atribuidos a ninguna fase conocida.

En la Figura 16 puede verse una micrografía electrónica de barrido de la muestra P2 de fundición.

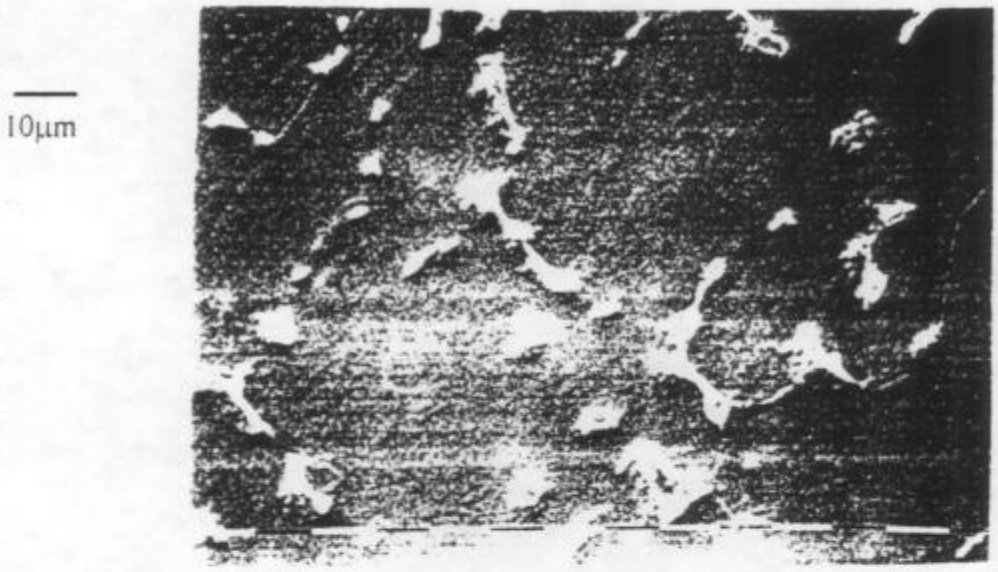


Figura 16. Microscopía electrónica de barrido correspondiente a la muestra P2 de fundición.

- La muestra P2 fue tratada térmicamente a 1.000 °C (168 hs.).

  La observación metalográfica reveló la presencia de placas de precipitado en una matriz β^t (Figura 17).

  El microanálisis cuantitativo dio como resultado una composición de (25 ± 0,1) % at. Pt en los precipitados y de (5,5 ± 0,1) % at. Pt en la matriz.

  En cuanto al análisis del diagrama de rayos X, pudo identificarse la fase αZr.

  Aparecieron,además picos que no pudieron asignarse a ninguna fase conocida.

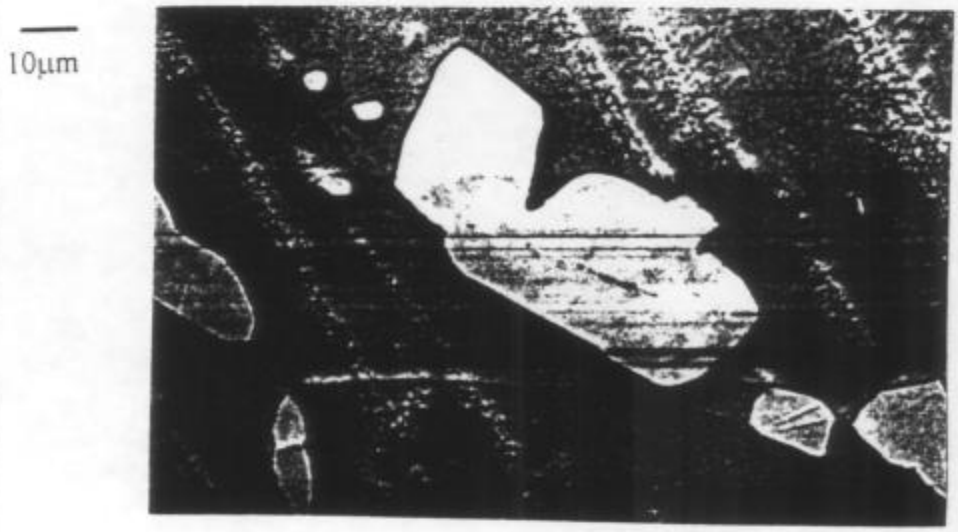


Figura 17. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la muestra P2 tratada térmicamente a 1.000 ° C (168 hs.).

- De las dos aleaciones se cortaron muestras para un tratamiento térmico a 790 °C (336 hs.) y para otro a 820 °C (336 hs.).

- La metalografia de la muestra P1 a 790 °C (336 hs.) (Figura 18) mostró precipitados sobre una matriz αZr. Las respectivas concentraciones medidas en microsonda electrónica fueron de (24 ± 1) %at. Pt y (0,2 ± 0,1) %at.Pt. Se observó la existencia de precipitados de menor tamaño que no pudieron ser medidos.

El espectro de difracción de rayos X mostró picos correspondientes a la fase αZr y permitió también identificar la fase Zr_5Pt_3. Algunos picos quedaron sin atribuir a ninguna fase conocida.

* La metalografía de la muestra P2 a 790 °C (336 hs.) (Figura 20) mostró precipitados de dos tipos distintos (distinguibles por tamaño y apariencia) sobre una matriz identificada con αZr. Las concentraciones medidas con microsonda electrónica fueron para sendos precipitados de (24,6 ± 0,5) %at. Pt y de (36,6 ± 1)%at. Pt, y para la matriz de (0,5 ± 0,2) %at. Pt.

  En el análisis de los espectros de difracción de rayos X se identificaron las fases αZr y Zr_5Pt_3, quedando picos sin atribuir a ninguna fase conocida.

  En la Figura 19 puede observarse un perfil de concentración de platino en esta muestra atravesando los dos tipos de precipitados y matriz. Este perfil fue obtenido en la microsonda electrónica.

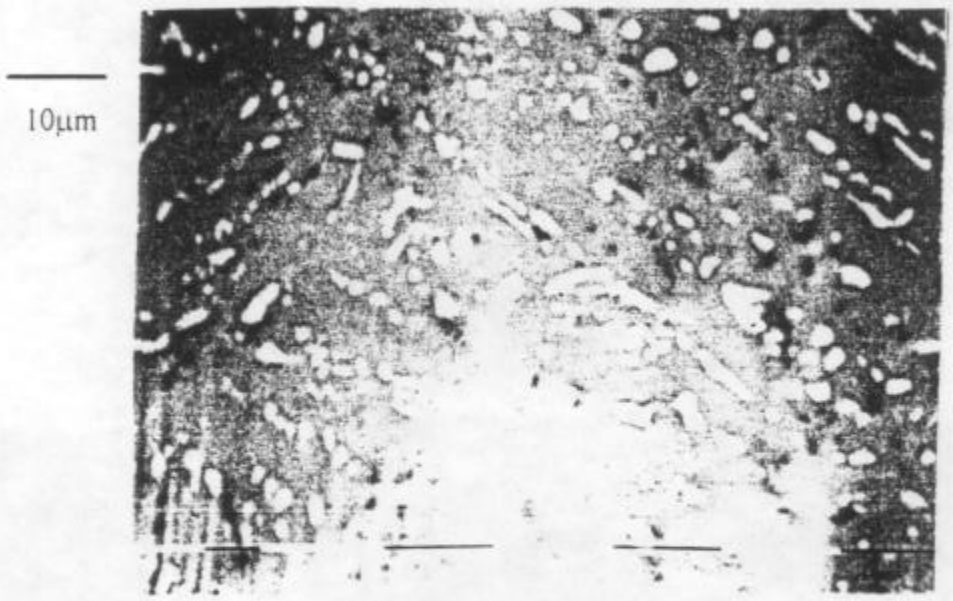


Figura 18. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la muestra P1 tratada térmicamente a 790 ° C (336 hs.).

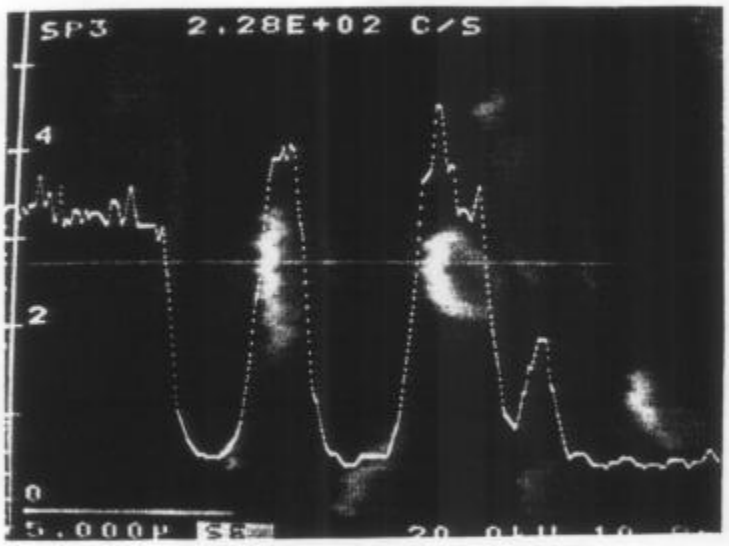


Figura 19. Barrido de concentración de platino realizado en microsonda electrónica en la muestra P2 tratada térmicamente a 790 ° C (336 hs.).

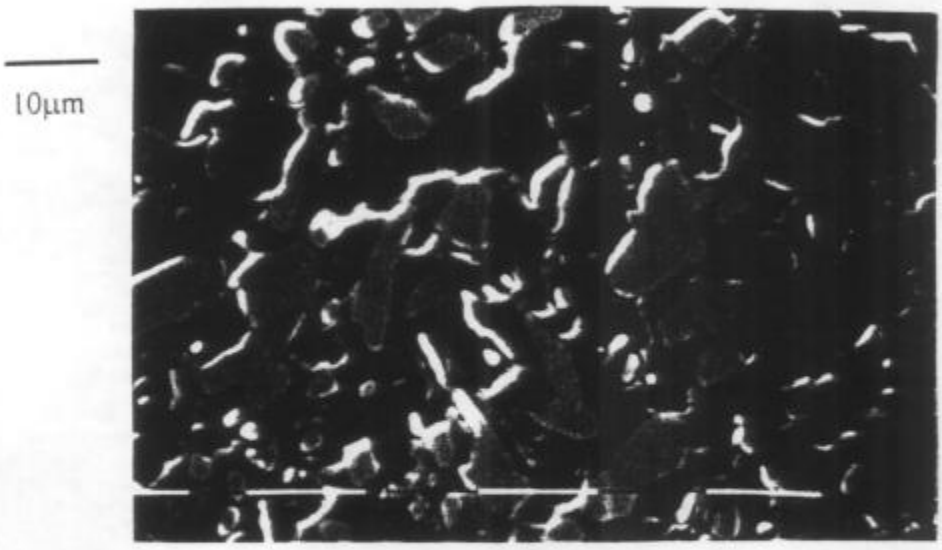


Figura 20. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la muestra P2 tratada térmicamente a 790 ° C (336 hs.).

* La metalografía de la muestra P1 a 820 °C (336 hs.) mostró escasas placas αZr en una matriz β^t (Figura 21), con concentraciones medidas con microsonda electrónica de (0,2 ± 0,1) % at. Pt y (3,3 ± 0,1) %at. Pt respectivamente.

  En el análisis del espectro de rayos X se identificaron picos pertenecientes a la fase αZr mientras que algunos picos no fueron asignados a ninguna fase conocida.

* La metalografía de la muestra P2 a 820 °C (336 hs.) mostró la presencia de precipitados sobre la matriz β^t (Figura 22).

  Los picos del espectro de difracción de rayos X pudieron ser asignados a las fases αZr y Zr_5Pt_3.

  Las medidas de microanálisis cuantitativo en la matriz fueron de (3,8 ± 0,2) % at. Pt.

  En la otra fase las medidas no arrojaron un resultado claro, mostrando precipitados con composiciones muy variables. Por este motivo , y bajo la suposición de que el tiempo no había sido el suficiente para lograr el equilibrio, se decidió repetir el tratamiento de la muestra P2 a la temperatura de 820 °C. Se eligió para este tratamiento la muestra P2 ya tratada térmicamente a 1.000 °C (168 hs.).

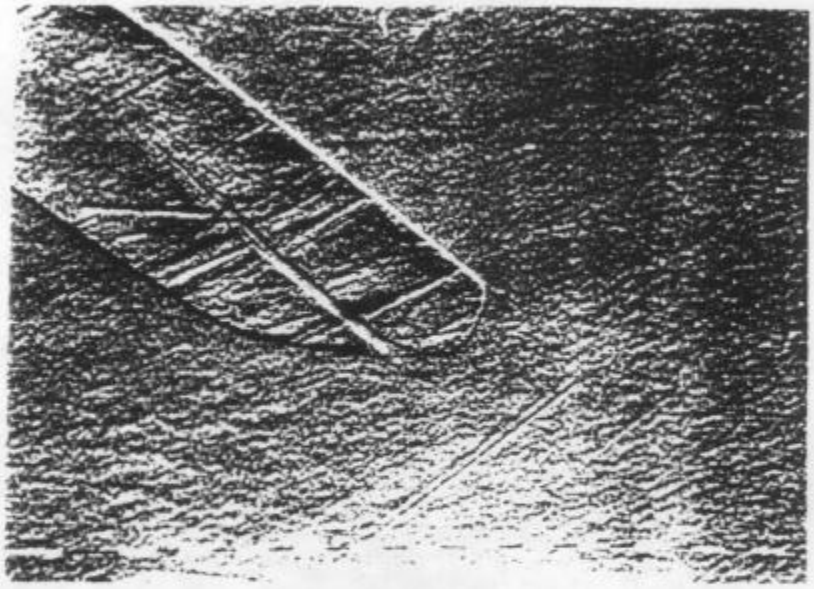


Figura 21. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la muestra P1 tratada térmicamente a 820 ° C (336 hs.).

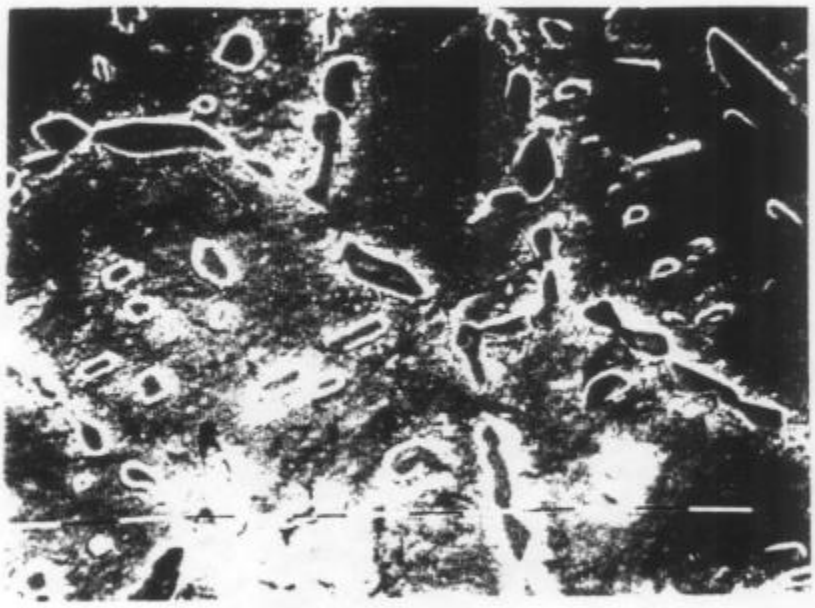


Figura 22. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la muestra P2 tratada térmicamente a 820 ° C (336 hs.).

* La metalografía de la muestra P2 a 820 °C (672 hs.) (Figura 23) mostró la presencia de placas lisas correspondientes a un precipitado sobre la matriz β^t.
  El microanálisis cuantitativo dio como resultado una composición para los precipitados de (24 ± 1) % at. Pt, y una composición para la matriz de (3,5 ± 0,1) % at. Pt.
  Por otro lado, el análisis del espectro de rayos X permitió identificar la fase αZr, quedando picos sin asignar a ninguna fase conocida.

En la Tabla 4 se muestran los valores de composición medidos con microsonda electrónica en las muestras P1 y P2 tratadas térmicamente.

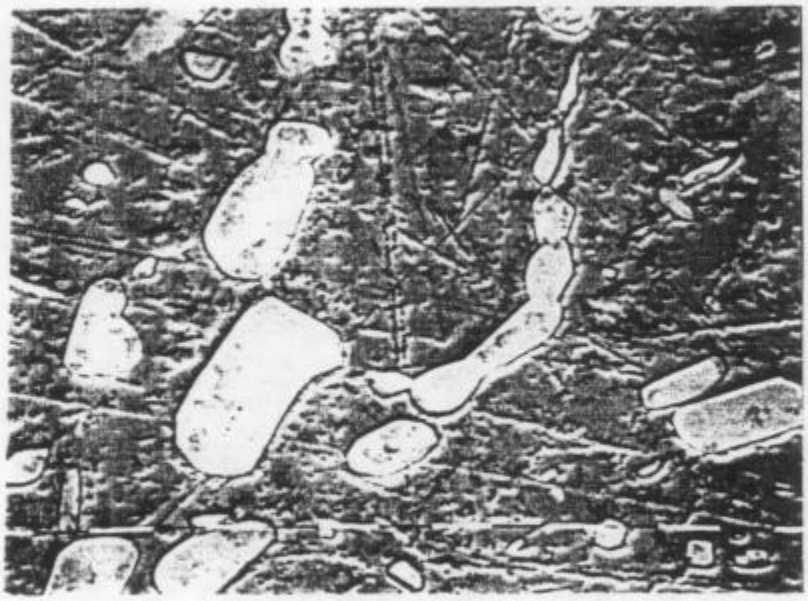


Figura 23. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la muestra P2 tratada térmicamente a 820 ° C (672 hs.).

	Zr-2,5 % at. Pt (P1)	Zr-6,1 % at. Pt(P2)
790 °C (336 hs.)	α: 0,2 ± 0,1 pp: 24 ± 1	α: 0,5 ± 0,2 pp: 24,6 ± 0,5 pp*: 36,6 ± 1,0
820 °C (336 hs.)	α: 0,2 ± 0,1 β': 3,3 ± 0,1	β': 3,8 ± 0,2 pp: ? pp*: ?
820 °C (672 hs.)	-	β': 3,5 ± 0,1 pp: 24 ± 1
1000 °C (168 hs.)	-	β': 5,5 ± 0,1 pp: 25 ± 0,1

Tabla 4. Composición de las fases en % at. Pt en las muestras P1 y P2 tratadas térmicamente. Los símbolos pp y pp* se refieren a los dos tipos de precipitados observados.

4.1.2 Determinación de la temperatura de transformación eutectoide $\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr + pp.$

Con el objeto de estimar la temperatura de transformación eutectoide se realizaron experiencias de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Se comenzó con las aleaciones fabricadas a partir de circonio de pureza nuclear (M1 y M2). Las muestras no pudieron ser laminadas en forma de cintas según la metodología usual en el Grupo de Transformaciones de Fases debido a que eran frágiles. Se cortaron, entonces, en forma de barritas logrando una sección de superficie lo suficientemente pequeña como para que la señal fuera fácilmente medible. Del mismo modo se prepararon muestras de las aleaciones P1 y P2. Se realizaron tres experiencias sucesivas de calentamiento y enfriamiento (a una velocidad de 3 °/min) con cada una de las muestras P1, P2, M1 y M2.

En la Figura 24 y en la Figura 25 se muestran dos de las curvas obtenidas en las que se grafica resistividad normalizada al máximo valor en función de la temperatura.

La temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ se hizo evidente en un cambio importante en el valor de la resistividad. Este cambio fue abrupto en algunos casos y algo más gradual en otros. En los primeros casos la temperatura se determinó según el método de derivada cero en la curva de resistividad normalizada versus temperatura, mientras que en los segundos se determinó como la intersección de las tangentes a la curva en las zonas en que claramente se hallaba en campo α y en campo $\alpha+\beta$.

En la Tabla 5, la Tabla 6, la Tabla 7 y la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos.

- Muestras P1 y P2.

P2	1° experiencia	2° experiencia	3° experiencia
$\alpha \rightarrow \beta$	790°C	800°C	780°C
$\beta \rightarrow \alpha$	760°C	750°C	750°C

Tabla 5. Temperaturas de transformación medidas por variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en la muestra P2. El error estimado en cada valor es de ± 5°C.

P1	1° experiencia	2° experiencia	3° experiencia
$\alpha \rightarrow \alpha+\beta$	780°C	800°C	805°C
$\alpha+\beta \rightarrow \beta$	834°C	900°C	940°C
$\beta \rightarrow \alpha+\beta$	880°C	910°C	920°C
$\alpha+\beta \rightarrow \alpha$	755°C	755°C	-

Tabla 6.Temperaturas de transformación medidas por variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en la muestra P1. El error estimado en cada valor es de ± 5°C.

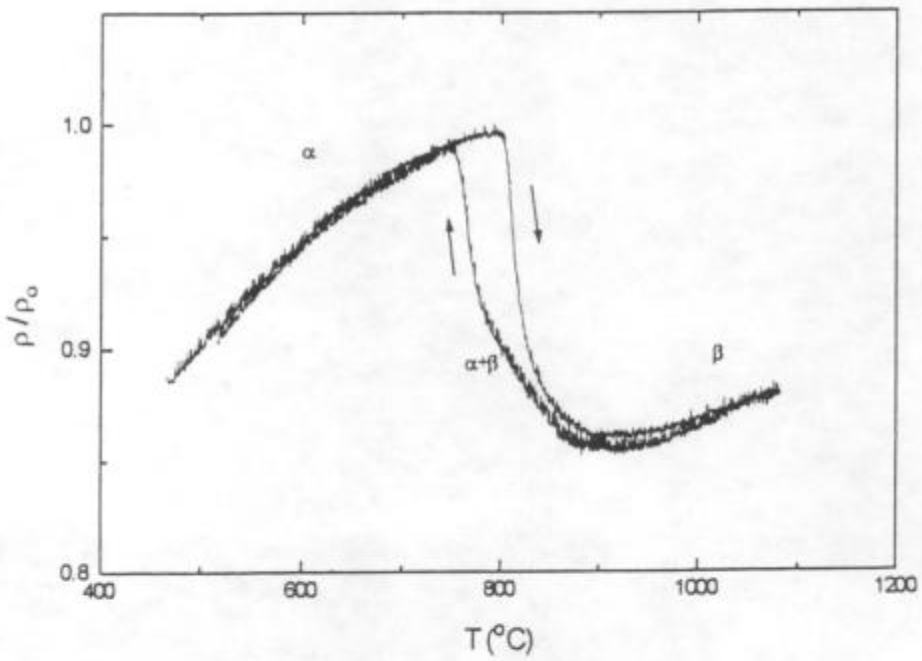


Figura 24. Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en la muestra P1.

Teniendo en cuenta que el pasaje por el campo ($\alpha + \beta$) involucra procesos de difusión, se tomó como valor indicativo de la temperatura eutectoide el determinado a partir de la curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en el calentamiento.

Las mediciones parecieran mostrar cierta dispersión (780 °C a 805 °C), aunque todas ellas son menores que la propuesta por E. G. Kendall y col. (T_E = 827 °C) [2]. Para dirimir esta dispersión en los valores se tuvieron en cuenta las metalografías correspondientes a las muestras P1 y P2 tratadas a 790 °C (336 hs.), que mostraron campo (α + pp), y las correspondientes a P1 y P2 tratadas a 820 °C (336 hs. y 672 hs.), donde P1 se halla en (α + β) y P2 en (β + pp).

Teniendo en cuenta las observaciones metalográficas junto con las mediciones de resistividad en función de la temperatura, proponemos como temperatura de transformación eutectoide, T_E = (800 ± 10) °C.

Las mediciones de la temperatura de transformación correspondientes al borde α + β / β están fuertemente afectadas por la incorporación de oxígeno durante las experiencias, como puede observarse en la Tabla 5 y en la Tabla 6. Para este borde se tuvo en cuenta solamente las mediciones de composición realizadas con la microsonda electrónica en las muestras tratadas térmicamente. Las temperaturas medidas son indicadoras de la influencia del oxigeno en el ancho en temperaturas del campo α + β.

- Muestras M1 y M2.

M1	1° experiencia	2° experiencia	3° experiencia
$\alpha \rightarrow \alpha+\beta$	800°C	800°C	800°C
$\alpha+\beta \rightarrow \beta$	950°C	960°C	970°C
$\beta \rightarrow \alpha+\beta$	945°C	955°C	960°C
$\alpha+\beta \rightarrow \alpha$	760°C	760°C	760°C

Tabla 7. Temperaturas de transformación medidas por variación de la resistividad con la temperatura en la muestra M1. El error estimado en cada valor es de ±5°C.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

M2.	1° experiencia	2° experiencia	3° experiencia
$\alpha \rightarrow \beta$	800°C	800°C	800°C
$\beta \rightarrow \alpha$	765°C	765°C	765°C

Tabla 8. Temperaturas de transformación medidas por variación de la resistividad con la temperatura en la muestra M2. El error estimado en cada valor es de ±5°C.

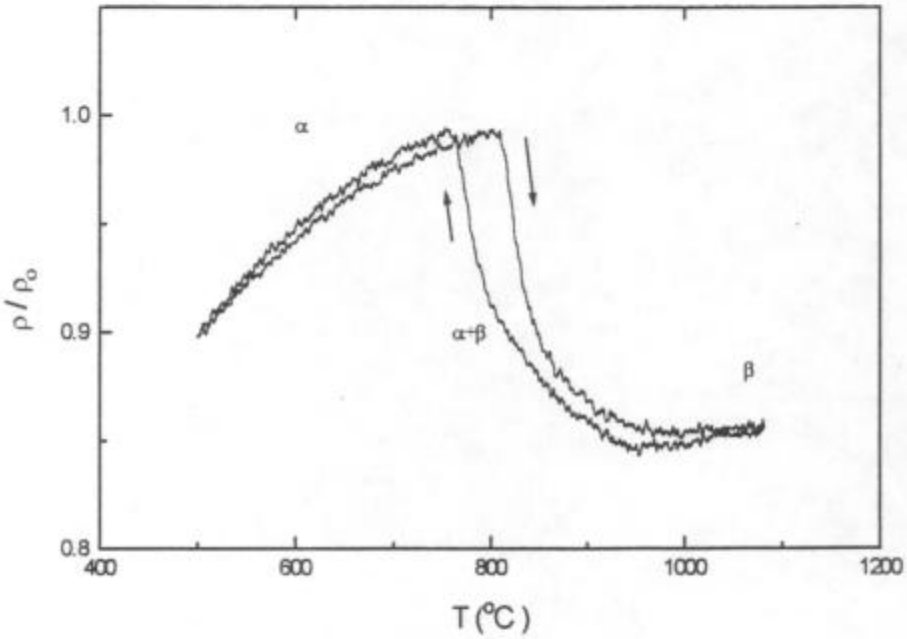


Figura 25. Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en la muestra M1.

Se verificó en estas experiencias:

1. que la temperatura eutectoide es ≅ 800 °C
2. que las muestras M1 y M2 tratadas a 843 °C (268 hs.) efectivamente se encontraban en campo ($\alpha + \beta$) (M1) y en campo ($\alpha + \beta$ +pp) (M2).
3. que a 1.000 °C la muestra M2 se encontraba en campo β + pp.

- Circonio

Con el objeto de verificar la influencia de la geometría de las muestras sobre los resultados se realizaron dos experiencias sucesivas con una barrita del circonio utilizado en la fundición de M1 y M2. Se contó, para comparar, con los valores de la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ medidos anteriormente en el Grupo de Transformaciones de Fases [36]. En aquella oportunidad las muestras tenían forma de cintas. Los resultados del presente trabajo y los de la referencia [36] se muestran en la Tabla 9.

Zr	1° experiencia	2° experiencia	Muestra en forma de cinta [36]
$\alpha \rightarrow \alpha+\beta$	860°C	865°C	872 °C
$\alpha+\beta \rightarrow \beta$	965°C	995°C	1.028 °C
$\beta \rightarrow \alpha+\beta$	960°C	990°C	1.038°C
$\alpha+\beta \rightarrow \alpha$	840°C	850°C	842 °C

Tabla 9. Temperaturas de transformación medidas por variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en la muestra de Zr de pureza nuclear (99,8 %). El error estimado en cada valor es de ± 5°C.

De la comparación surge que la geometría de las muestras utilizadas en el presente trabajo no modifica en forma importante la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$.

En la transformación $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ se observan valores más altos de temperatura en la muestra con forma de cinta. Esto se debe a que la geometría de esta última permite una mayor incorporación relativa de oxígeno en volumen.

4.1.3 Discusión de los resultados para la zona rica en circonio.

Un primer resultado que debemos destacar es la presencia de un compuesto intermetálico de composición aproximada de 25 % at. Pt en las muestras fundidas a partir de circonio de distinta pureza. En las muestras tratadas a las temperaturas de 790 °C (336 hs.), 820 °C (336 hs.), 820 °C (672 hs.), 843 °C (268 hs.), 1.000 °C (138 hs.) y 1.000 °C (168 hs) el compuesto fue identificado en las metalografías y su composición fue medida por microsonda electrónica.

Por el contrario, este compuesto intermetálico no pudo ser identificado en los espectros difracción de rayos X. El método seguido fue el de comparar los espectros experimentales (los correspondientes d_{hkl}) con la base de datos ya citada (JCDPS International Centre for Diffraction Data, 1.993). En el caso de este compuesto intermetálico la comparación no pudo hacerse por no existir ningún espectro conocido de un compuesto con su composición en el sistema Zr-Pt *. Sin embargo, el hecho de que en cada caso quedaran picos sin identificar nos permitió suponer que se trataba de los correspondientes a esta fase (que llamaremos en adelante Zr_3Pt debido a su estequiometría).

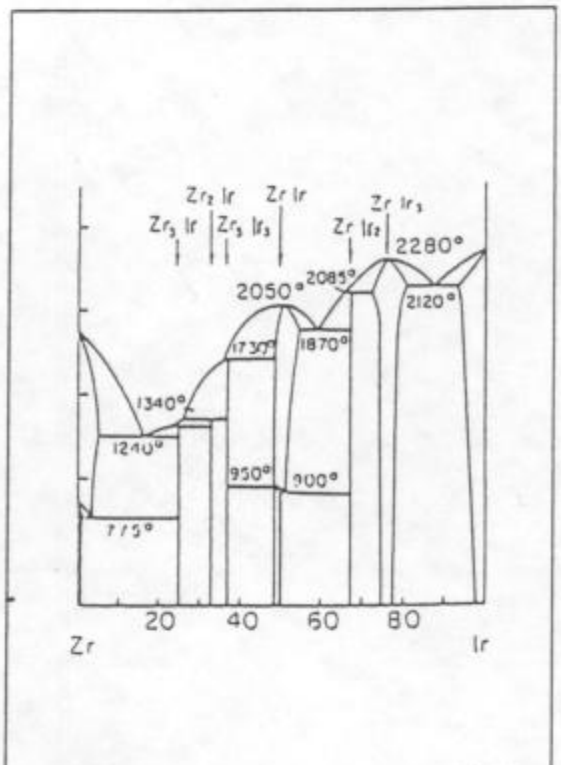


Figura 26. Diagrama de fases Zr-Ir(37)

El sistema Zr-Ir muestra en su diagrama de fases el compuesto peritéctico Zr_3Ir en la composición estequiométrica y formado a 1300 °C [37]. El diagrama correspondiente se

* Existe una referencia de un compuesto con una composición de aproximadamente 25 % at. Pt estabilizado con O (M.V.Nevitt,[15]). No es nuestro caso, ya que los materiales utilizados en este trabajo son de alta pureza. De todos modos, se calcularon los posibles d_{hkl} a partir del parámetro de red reportado por M.V.Nevitt [15] sin encontrar coincidencias con nuestros espectros experimentales.

muestra en la Figura 26. También el sistema Pt-Ti presenta un compuesto denominado Ti_3Pt con un rango de homogeneidad de 22 ± 2 a 29 ± 2 % at. Pt a 500 °C [38].

Otro resultado que llama la atención es la coexistencia de la fase Zr_5Pt_3 con la fase Zr_3Pt en varias de las muestras, esto es, en las muestras M2 tratada térmicamente a 843 °C (268 hs.), P1 y P2 tratadas térmicamente a 790 °C (336 hs.) y P2 tratada térmicamente a 820 °C (672 hs.).

La primera conclusión sería que los tiempos de tratamiento térmicos utilizados no permitieron alcanzar el equilibrio, el interrogante que queda es cuál de los dos intermetálicos se encontrará en el equilibrio a esas temperaturas.

Teniendo en cuenta,

1. que en las muestras P2 y M2 a 1.000 °C sólo se encontró la fase Zr_3Pt
2. que la fase Zr_5Pt_3 se identificó en las muestras de fundición M1 y P1,

se trabajó con la hipótesis de que la fase en equilibrio entre 790 °C y 1.000 °C era el intermetálico Zr_3Pt. El compuesto Zr_5Pt_3 que viene desde la fundición se encontraría en los tratamientos térmicos a 790 °C (336 hs.), 820 °C (336 hs.) y 843 °C (268 hs.) sólo porque los procesos asociados a su disolución serían muy lentos.

Para confirmar la hipótesis anterior se realizó un tratamiento a 820 °C (672 hs.) en la muestra P2 tratada previamente a 1.000 °C (168 hs.). De esta manera nos asegurábamos de no tener Zr_5Pt_3 de partida. Se dejó la muestra a 820 °C el doble de tiempo que en el primer tratamiento de P2 a 820 °C.

Finalmente al analizar la muestra P2 tratada térmicamente a 820 °C (672 hs.) se encontró un único intermetálico alrededor del 25 % at. Pt confirmando la hipótesis de que la fase Zr_3Pt es la de equilibrio a dicha temperatura.

Con respecto a la presencia de la fase Zr_5Pt_3 en las muestras de fundición, cabe recordar el particular aspecto de las muestras de fundición mostrando una estructura fina tipo Widmanstatten. Este tipo de transformación es característica de la transformación $\beta \rightarrow \beta^t$. Si el platino fuera capaz de difundir rápidamente en la fase αZr que se está formando y ser segregado sin poder dar lugar inmediatamente a la estructura de equilibrio,

el resultado sería una estructura fina de placas αZr donde las regiones interplacas están enriquecidas en platino. En esta zona rica en platino podría formarse Zr_5Pt_3, Zr_3Pt o ambos.

Avalando este razonamiento, la escasa solubilidad de platino en circonio (apenas 0,2 % at. Pt según las mediciones realizadas en este trabajo) permite suponer que este elemento es un difusor no muy lento, si bien no existen datos experimentales sobre la difusión de platino en αZr y "la cuestión relativa a su naturaleza de difusor rápido o lento sigue abierta"[39].

Finalmente, los datos de medición de variación de la resistividad con la temperatura junto con los tratamientos térmicos realizados a 790°C (336 hs.), a 820°C (672 hs.) y a 820°C (336 hs.) permiten proponer una temperatura de transformación eutectoide en los 800°C, y una composición eutectoide de la fase β en 3,5 % at. Pt; lo que se traduciría en la transformación

$$\beta Zr\ (3{,}5\ \%\ at.\ Pt) \leftrightarrow \alpha Zr\ (0{,}2\ \%\ at.\ Pt) + Zr_3Pt \quad , \qquad T = 800\ ^\circ C$$

El diagrama resultante del presente trabajo para las aleaciones con circonio de pureza nuclear se muestra en la Figura 27, mientras que el resultante para las aleaciones con circonio de mayor pureza se muestra en la Figura 28.

Se observa un corrimiento en la composición de Zr_3Pt hacia la zona rica en platino en las aleaciones con circonio de pureza nuclear, y al mismo tiempo una variación de la composición con la temperatura que permite suponer un rango de composición de por lo menos 1 % at. para esta fase.

Otro punto a destacar es la composición de máxima solubilidad del platino en βZr. El valor aceptado (6,8 % at. Pt) no condice con una extrapolación de las mediciones presentes en ninguno de los dos tipos de aleaciones. Al contrario, éstas indican que dicha composición se correría hacia la zona rica en platino del orden de 1% at.

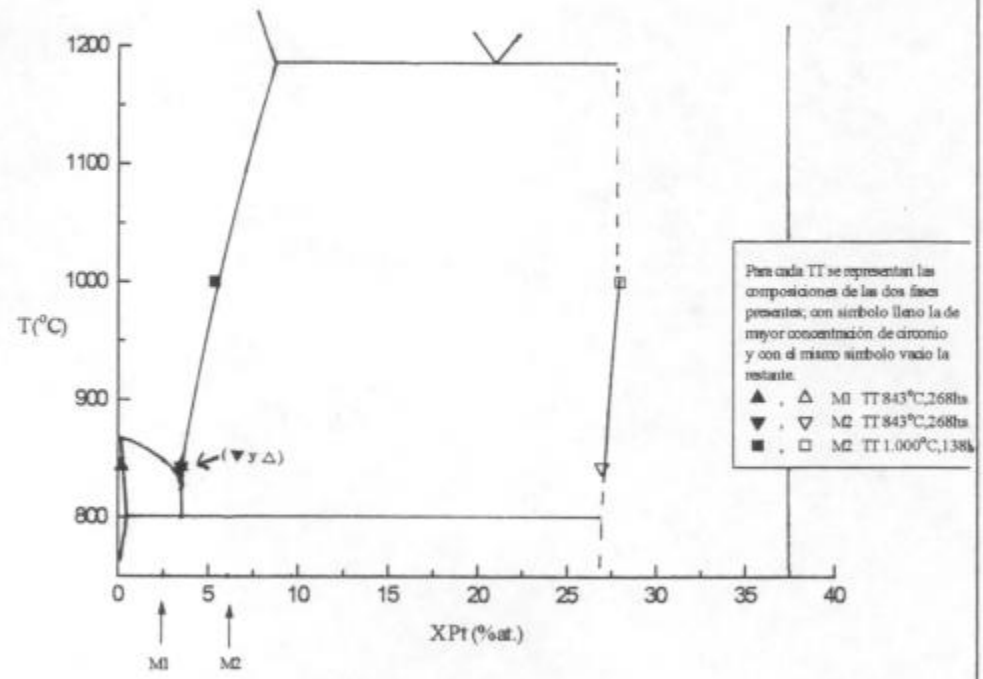


Figura 27. Diagrama experimental propuesto a partir de los resultados obtenidos con las aleaciones con circonio de pureza 99,8 %.

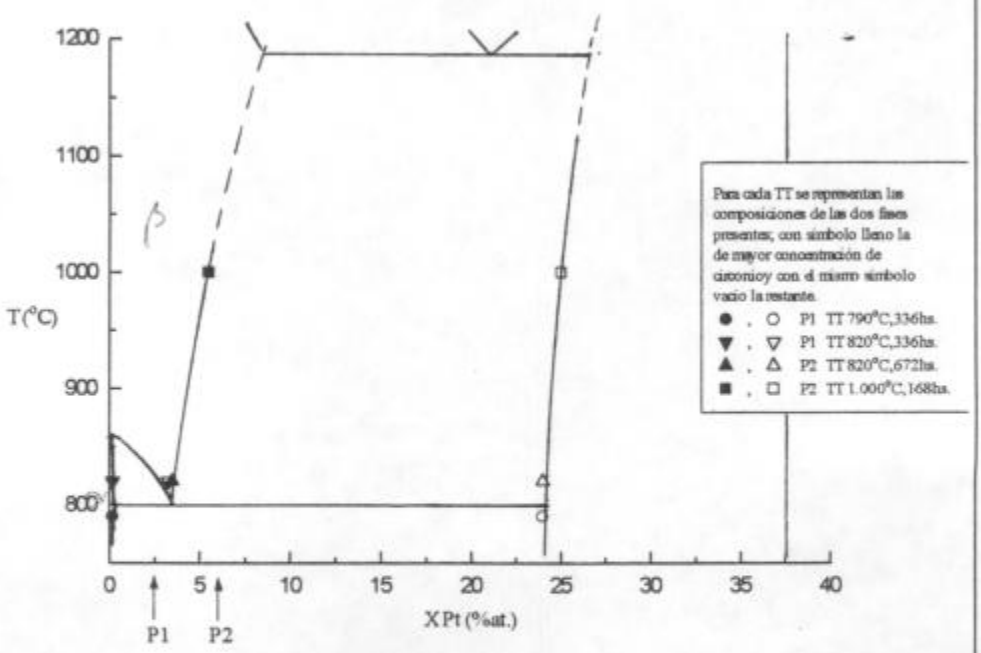


Figura 28.Diagrama experimental propuesto a partir de los resultados obtenidos con las aleaciones realizadas con circonio de pureza 99,95 %.

4.1.4 Modelado termodinámico y cálculo del diagrama de fases en la zona rica en circonio.

La modelización de la energía libre de Gibbs de exceso de las fases mezcla líquida (LIQUID) y βZr (BCC) y de la energía de reacción de los compuestos intermetálicos intervinientes en el diagrama de fases Zr-Pt hasta el 50 % at. Pt se hizo según las expresiones: (donde V_1, ..., V_{44} son parámetros y la funcionalidad con la temperatura es la indicada en cada L_i)

Líquido

$$L_o = V_1 + V_2\,T + V_3\,T\,\ln T$$
$$L_1 = V_4 + V_5\,T$$
$$L_2 = V_7 + V_8\,T$$

BCC

$$L_o = V_9 + V_{10}\,T + V_{11}\,T\,\ln T$$
$$L_1 = V_{12} + V_{13}\,T + V_{14}\,T\,\ln T$$
$$L_2 = V_{15} + V_{16}\,T$$

Zr_3Pt

$$L_o = V_{25} + V_{26}\,T + V_{27}\,T\,\ln T + V_{30}\,T^{-1}$$

Zr_5Pt_3

$$L_o = V_{40} + V_{41}\,T + V_{42}\,T\,\ln T + V_{35}\,T^{-1}$$

ZrPt

$$L_o = V_{43} + V_{44}\,T + V_{38}\,T^{-1}$$

La fase αZr (HCP) se consideró solución ideal.

Los siguientes son los valores de los parámetros optimizados en el presente modelado:

$V_1 = -5.9266082\ 10^5$

$V_2 = -5.64928692\ 10$

$V_3 = -2.12490967$

$V_4 = 4.31156147\ 10^4$

$V_5 = -6.69407027\ 10$

$V_7 = 6\ 10^{-4}$

$V_8 = 3\ 10^{-4}$

$V_9 = -7.80200566\ 10^5$

$V_{10} = 2.46656251\ 10^2$

$V_{11} = 6.94698919\ 10^{-2}$

$V_{12} = 1\ 10^4$

$V_{13} = 2.00167825\ 10^2$

$V_{14} = -6.38863172\ 10^{-2}$

$V_{15} = 1.40146485\ 10^5$

$V_{16} = 7.32713028\ 10^{-3}$

$V_{25} = -6.1\ 10^5$

$V_{26} = 7.50075\ 10$

$V_{27} = -4.05\ 10$

$V_{30} = -1.50015\ 10^7$

$V_{35} = 1.1938321\ 10^2$

$V_{38} = 1.00080044\ 10^2$

$V_{40} = -1.94050511\ 10^6$

$V_{41} = -2.81921909\ 10^2$

$V_{42} = -1.37109474\ 10^{-1}$

$V_{43} = -3.48000084\ 10^5$

$V_{44} = -1.75081155\ 10^2$

En la Figura 29 se muestra el diagrama calculado en base a los parámetros optimizados. En el mismo diagrama se señalan con un símbolo (en la temperatura y composición de la aleación correspondiente) los tratamientos térmicos realizados en el presente trabajo. En la
Figura 30 y en la Figura 31 se muestra una ampliación de la zona del diagrama hasta el 30 % at. Pt entre las temperaturas de 750 °C y 1050 °C.

El cálculo muestra un acuerdo satisfactorio con el diagrama propuesto en este trabajo: reproduce

- las fases presentes incluidas en propuestas de diagrama previas: ZrPt, Zr_5Pt_3, αZr, βZr y fase líquida
- la fase Zr_3Pt verificada en el presente trabajo experimental e incluida en la nueva propuesta de diagrama
- la temperatura de transformación eutectoide establecida en el presente trabajo.

En cuanto a la temperatura de descomposición incongruente peritéctica del Zr_3Pt que aparece en el diagrama, ésta no puede ser comparada con datos experimentales por carecerse de ellos.

Alguna discrepancia se encuentra en la composición de la transformación eutectoide calculada (aproximadamente 2.5 % at. Pt) y la propuesta (3.5 % at. Pt) y en el valor de la composición del líquido en la transformación eutéctica (el valor calculado es de 10 % at. Pt mientras que el establecido por Kendall y col. es de aproximadamente 22 % at. Pt).

También se observan discrepancias en la temperatura de transformación eutéctica y en la temperatura de formación peritéctica del Zr_5Pt_3. Los valores calculados son respectivamente 1.223 °C y 1.630 °C mientras que los incluidos en el diagrama de fases [6] son respectivamente 1.187 °C y 1.728 °C.

Cabe aclarar, con respecto a las observaciones de los dos últimos párrafos, que las características del programa permiten dar mayor peso a unos valores que a otros. Se eligió en este caso, respetando la coherencia del cálculo con el trabajo de laboratorio, tener en cuenta preferentemente los datos provenientes de mediciones propias. Así, el conjunto de las energías libres optimizadas, el diagrama calculado y los datos experimentales tenidos en cuenta, resulta consistente.

Otra posibilidad del programa utilizado es la obtención de los valores de las entalpías de formación. Esto se hizo para las fases intermetálicas presentes con el resultado que se muestra en la Tabla 10 donde además se comparan estos valores con los obtenidos de otras fuentes:

	ΔH, 1.800 K (J/mol)	ΔG, 1.800 K (J/mol)	ΔH, 298 K (J/mol)	ΔG, 298 K (J/mol)
ZrPt	-174.000 (*)	-331.573 (*) -84000[40]	-174.000 (**) -150.000 [35] -92.470[41]	-217.770(**)
Zr_5Pt_3	-242.532 (*)	-306.227 (*) -63000 [40]	-242.558 (*) -131.000 [35]	-253.094 (*)
Zr_3Pt	-138.442 (*)	-257.436 (*)	-174.653 (*) -90.000 [35]	-176.687 (*)

Tabla 10. Energías libres de Gibbs y entalpías de formación calculadas en el presente trabajo por el programa THERMOCALC y por otros autores para los compuestos intermetálicos del sistema Zr-Pt. La referencia (*) corresponde al presente trabajo, la referencia (**) corresponde también al presente trabajo e indica que esos valores por una limitación del cálculo fueron calculados a 400 K asumiendo que los valores de cambio de entalpía y entropía no varían sensiblemente con la temperatura.

De acuerdo al modelo de Miedema [35] las entalpías de formación de los compuestos intermetálicos del sistema Zr-Pt, hasta el 50 % at. Pt, serían más negativas a medida que aumenta la concentración de platino. Haciendo la hipótesis de que la contribución entrópica a la energía de exceso es esencialmente nula para cada uno de los compuestos formables, el ordenamiento de los ΔG_f estarían en correspondencia con los ΔH_f, indicando una mayor estabilidad en la secuencia ZrPt, Zr_5Pt_3, Zr_3Pt. En nuestro modelado termodinámico comprobamos que el menor valor de ΔH_f corresponde al Zr_5Pt_3.

Este resultado sugiere que el compuesto Zr_5Pt_3 es más estable que el ZrPt y que el Zr_3Pt. Esto justificaría lo observado en los tratamientos térmicos y comentado en la sección 4.1.3 en donde se muestra que los tiempos de tratamiento de las aleaciones P1 y P2 (a 790

°C) y P2 (a 820 °C) no fueron suficientes para disociar al Zr_5Pt_3 proveniente del enfriamiento en la etapa de elaboración de las aleaciones.

Los valores de ΔH_f y ΔG_f obtenidos en este trabajo son más negativos que los calculados por L. Kaufman - L. Bernstein [41] y L. Brewer - P. R. Wengert [40] en sus respectivas modelizaciones.

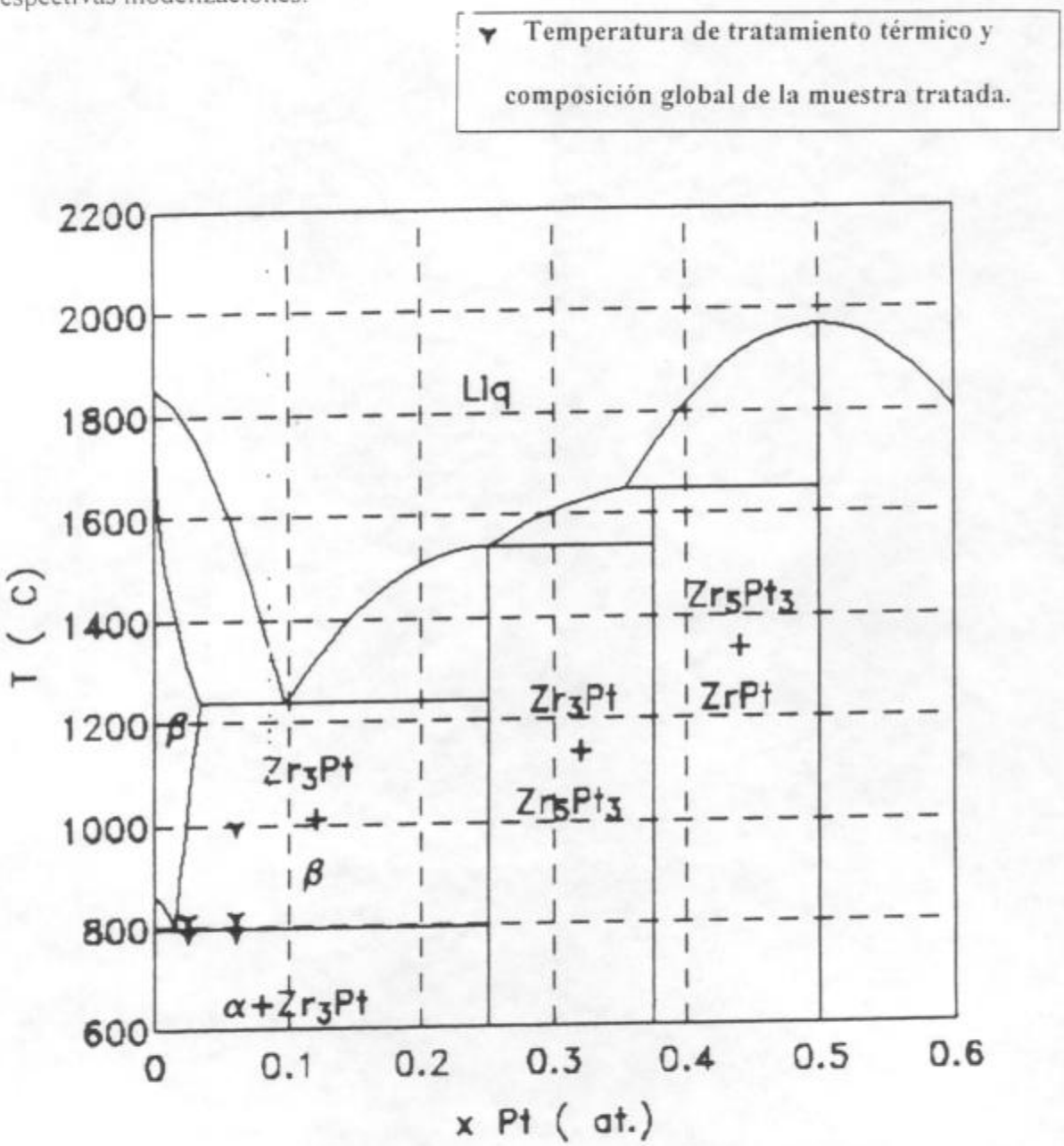


Figura 2. Diagrama de fases calculado utilizando los parámetros optimizados.

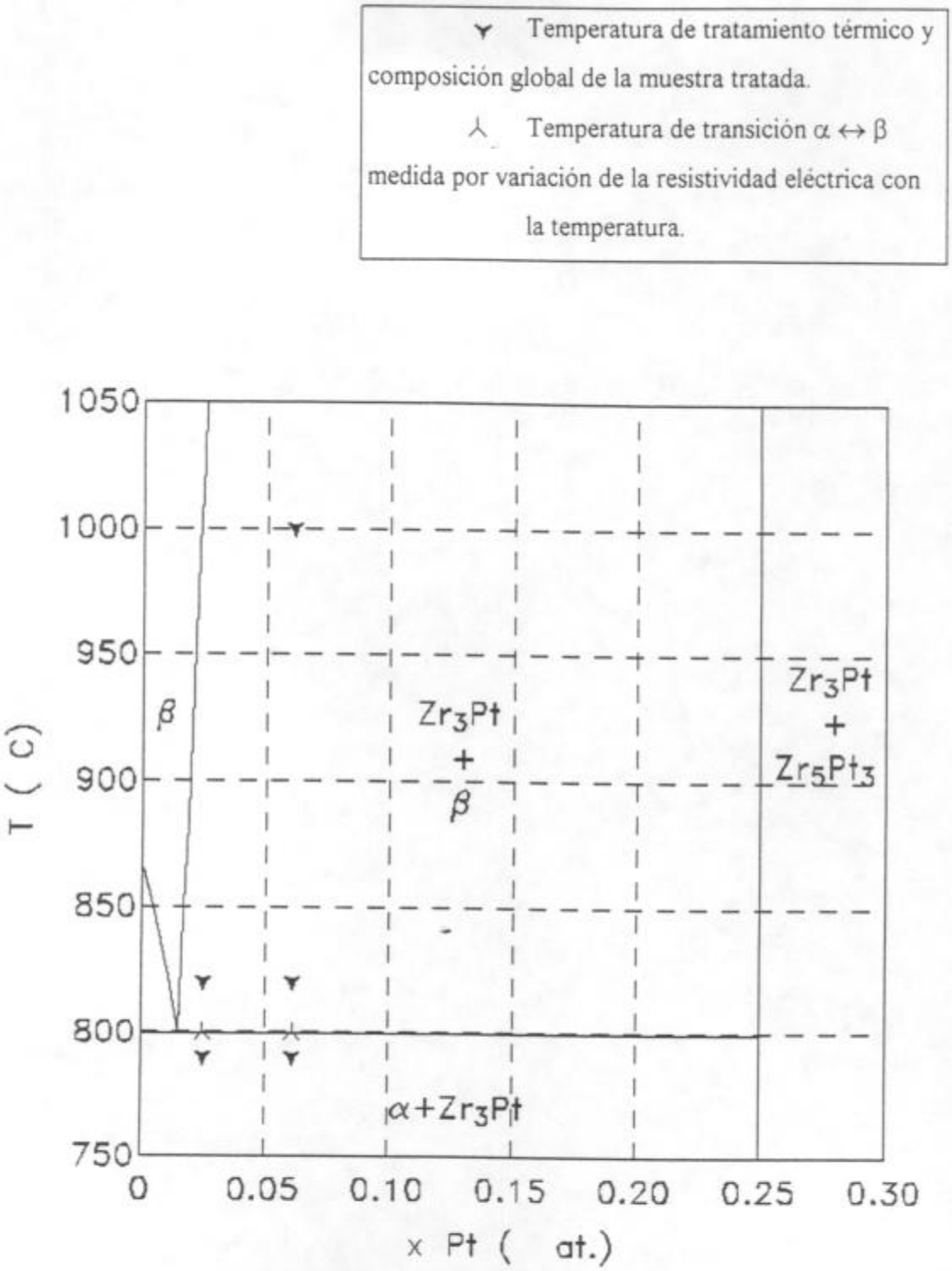


Figura 30. Detalle del diagrama de fases calculado mostrando las composiciones de las las aleaciones fabricadas, las temperaturas a las que se realizaron tratamientos térmicos en el presente trabajo y la temperatura α↔β medida por variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

Para cada tratamiento térmico se representan las composiciones de las dos fases presentes; con símbolo lleno la de mayor concentración de circonio y con el mismo símbolo vacío la restante.

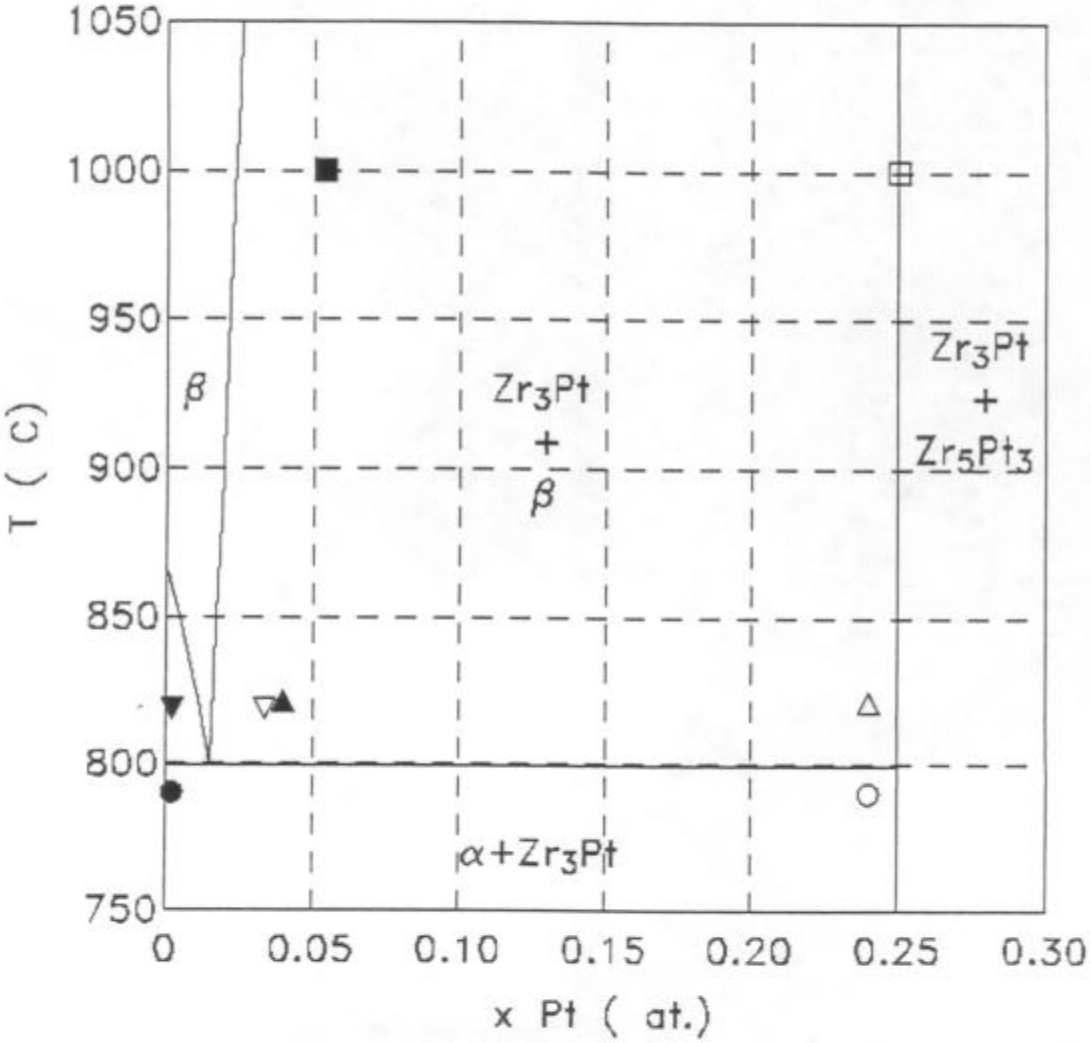


Figura 31. Detalle del diagrama calculado mostrando las composiciones de las fases en equilibrio en las aleaciones tratadas térmicamente.

4.2 Zona rica en platino.

En esta zona se fabricó una aleación (M3) con una composición de 85 % at. Pt y se realizaron dos tratamientos térmicos con el objeto de buscar las fases presentes en equilibrio.

Dado que en la literatura se proponen numerosas fases entre el 75 % at. Pt y la fase terminal γPt, se eligió para la aleación una composición intermedia: 85 % at. Pt.

- La metalografía de la muestra de fundición muestra la formación de agujas rodeadas sucesivamente por dos zonas de diferente aspecto. Otro detalle que se observa es la presencia de pequeños precipitados en toda la muestra.

Las mediciones de composición con microsonda electrónica sobre las agujas y la zona alrededor de ellas junto con la observación metalográfica permitieron asociar el aspecto de la metalografía a una transformación de tipo peritéctica:

$$\text{Líquido} + ZrPt_3 \leftrightarrow \gamma Pt.$$

Estas mediciones se realizaron con la muestra pulida sin atacar para disponer de una superficie suficientemente plana, en la forma de series de mediciones individuales espaciadas cada 3 μm o cada 5 μm. Luego se volvieron a hacer las mediciones con la muestra atacada para identificar los valores sobre la metalografía. Los resultados, sin tener en cuenta los precipitados, pudieron agruparse en tres composiciones:

* (81 ± 1) % at. Pt (agujas)
* (86 ± 1) % at. Pt (primera zona rodeando las agujas)
* (94 ± 2) % at. Pt (matriz)

Mediciones sobre los precipitados dieron una composición mayoritariamente de circonio (aproximadamente 97 % at. Zr). Estas mediciones se hicieron tomando sólo en cuenta los elementos circonio y platino. Se supuso que estos precipitados correspondían al compuesto ZrO_2 (circonia).

El análisis de difracción de rayos X permitió identificar las fases γPt, $ZrPt_3$ y $ZrPt_8$. Se asociaron con las mediciones en composición de 94 % at. Pt, de 81 % at. Pt, y de 86 % at. Pt respectivamente.

La fase medida en una composición de 86 % at. Pt pudo identificarse con el intermetálico $ZrPt_8$ ya mencionada en la literatura [27], a pesar de no disponer de la ficha correspondiente en la base de datos para comparar los resultados. Como se contaba con la información de la estructura y el valor del parámetro de red mencionados en [27], se calcularon los espaciados d_{hkl} para los posibles conjuntos de h, k y l; y esta fue la lista de valores que se compararon con los experimentales. Es necesario mencionar que lo mismo se hizo para otra fase mencionada en la literatura, esto es, la fase $ZrPt_{3+x}$ [27]. Los resultados de la comparación mostraron una gran semejanza entre los espaciados correspondientes al γPt y a los tres intermetálicos $ZrPt_3$, $ZrPt_8$ y $ZrPt_{3+x}$. Sin embargo, mientras hubo picos que correspondían únicamente al $ZrPt_8$ y al $ZrPt_3$, no fue así con respecto al $ZrPt_{3+x}$.

La micrografía óptica correspondiente a esta muestra puede verse en la Figura 32.

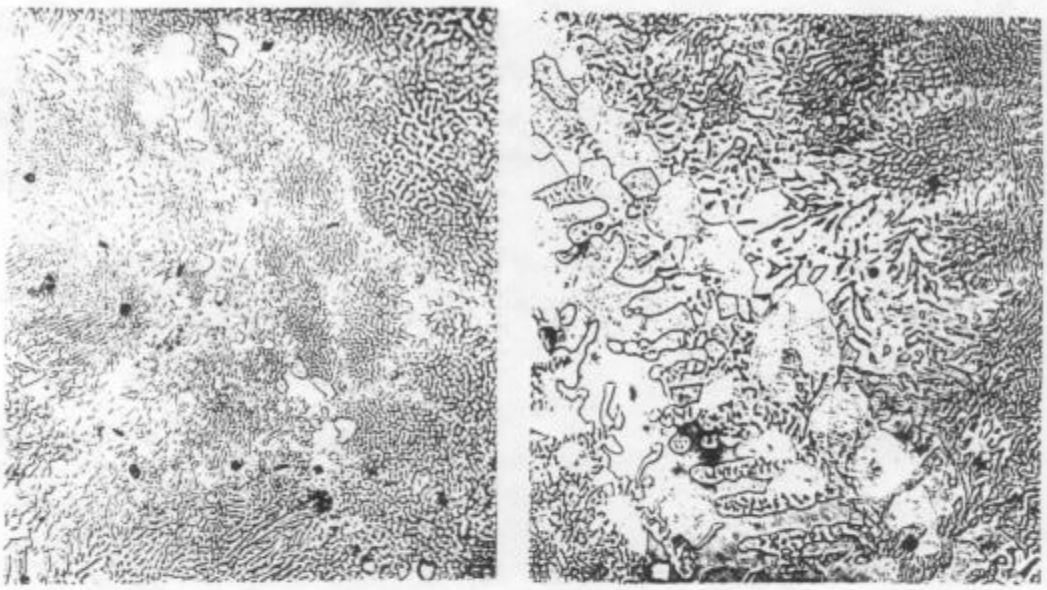
Figura 32. Micrografía óptica de la muestra M3 de fundición.

Se calculó el parámetro de red correspondiente a la fase γPt a partir del difractograma experimental de la muestra de fundición obteniéndose el valor de: a = 3.96 Å. Se utilizó para ese fin un programa de computación basado en el método de Cohen.

- Las metalografías de las muestras tratadas a 1.050 °C (973 hs.) y a 1.320 °C (3 hs.) muestran

1. precipitados pequeños
2. "placas lisas"
3. "zonas rugosas"
4. escasas "placas rugosas"

De la observación puede deducirse que no se ha llegado al equilibrio. Podemos ver dos micrografías ópticas correspondientes a la muestra M3 tratada térmicamente a 1.050 °C (973 hs.) en la Figura 33.



10μm

Figura 33. Micrografías ópticas correspondientes a la muestra M3 (85 % at. Pt) tratada térmicamente a 1.050 ° C (973 hs.).

En estas dos muestras se hicieron mediciones con microsonda electrónica en los precipitados, resultando las siguientes composiciones:

TT a 1.050 °C (973 hs.)	(31 ± 1) % at. Zr
	(2 ± 1) % at. Pt
	(66 ± 1) % at. O
TT a 1.320 °C (3 hs.)	(30 ± 1) % at. Zr
	(1 ± 1) % at. Pt
	(68 ± 1) % at. O

Estos precipitados fueron identificados con el compuesto ZrO_2.

Las composiciones medidas para las otras tres fases se resumen en el siguiente cuadro (Tabla 11):

	TT 1.050 °C - 973 hs.	TT 1.320 °C - 3 hs.
placas lisas	(86 ± 1) % at. Pt	(88 ± 1) % at. Pt
zona rugosa	(93 ± 1) % at. Pt	(93 ± 1) % at. Pt
placas rugosas	(82 ± 1) % at. Pt	(83 ± 1) % at. Pt

Tabla 11. Medidas de microsonda electrónica en las muestras de la aleación 85 % at. Pt tratadas térmicamente.

En cuanto al análisis de difracción de rayos X, pudieron identificarse las mismas tres fases que en la muestra de fundición : $ZrPt_3$, $ZrPt_8$ y γPt. El comentario que debe hacerse aquí coincide con el que se hizo para la muestra de fundición en cuanto a la identificación de los picos y a la semejanza entre los espectros correspondientes a cada fase.

Se calculó el parámetro de red correspondiente a la fase γPt a partir del difractograma experimental de la muestra tratada a 1.050 ° C obteniéndose el valor de a = 3.96 Å. Como en el caso anterior, para este cálculo se utilizó un programa de computación basado en el método de Cohen.

4.2.1 Discusión de los resultados de la zona rica en platino.

- Una de los temas que aparecía contradictorio en la literatura era el tipo de transformación que da lugar a la formación de la fase γPt. Con el objeto de estudiar esta transformación, se fundió una muestra con un contenido de 85 % at. Pt, se observó metalográficamente y se midieron con microsonda electrónica las fases presentes.
  Los resultados muestran agujas de $ZrPt_3$ rodeadas de una zona de mayor concentración de platino e inmersas a su vez en una matriz correspondiente a la fase γPt . Todas estas observaciones corroboran la existencia de una transformación peritéctica.
  A modo de ejemplo que muestra el carácter peritéctico de la transformación se transcribe una serie de mediciones realizada con microsonda electrónica en la muestra M3 de fundición. La primer medida de la lista fue tomada sobre la fase γPt, las siguientes recorren las tres zonas descriptas (matriz *, zona rodeando las aguja +, y aguja •). En la columna de la derecha se indica la composición medida en % at. Pt y en la columna de la izquierda se indica la distancia con respecto a la primer medida.

0	95,10	*
3μm	95,87	*
7μm	96,91	*
11μm	96,62	*
15μm	95,89	*
15μm	95,73	*
19μm	96,06	*
23μm	94,24	*
27μm	94,66	*
29μm	89,81	+
31μm	84,94	+
33μm	87,11	+
35μm	84,68	•
37μm	83,49	•
39μm	85,61	•
41μm	85,37	•

43μm	88,68	+
43μm	88,64	+
45μm	90,26	*
47μm	92,49	*
49μm	95,29	*
51μm	95,18	*

- Los cálculos del parámetro de red de la fase γPt realizados resultan tanto en la muestra de fundición como en la muestra tratada a 1.050 ° C algo mayores que el parámetro correspondiente al platino puro. El referido en el *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* [11] para el platino puro es según distintos autores 3,923 Å, 3,924 Å y 3,9233 Å. Los calculados en este trabajo resultaron 3,96 Å en ambos casos. La diferencia se debe a la presencia de Zr en solución en la red de la fase γPt.

- Se observó también la formación de ZrO_2 en la muestra fundida de la muestra. Esto significa que una pequeña cantidad de oxígeno (como el contenido residual en el horno de fundición) modifica el equilibrio binario Zr-Pt de manera que los datos que puedan obtenerse posteriormente de la aleación pertenecen al ternario Zr-Pt-O.

- El efecto de modificación del sistema binario por la incorporación de oxígeno en las muestras fue comentado por J. L. Murray [38] con respecto al sistema Pt-Ti. Su observación es la siguiente: "Se argumenta que, debido a que la solubilidad del oxígeno en las aleaciones Ti-Pt es menor que 0,4 % at., los resultados representan el equilibrio binario del sistema Ti-Pt". Sin embargo, "la región rica en platino del diagrama de fases propuesta sugiere que aún este pequeño contenido de oxígeno tiene una influencia significativa en el equilibrio de fases. Por lo tanto, los datos en aleaciones saturadas con oxígeno, hablando estrictamente, pertenecen al sistema ternario Ti-Pt-O y solo aproximadamente al sistema binario Ti-Pt".

Surge, entonces, como condición necesaria para el estudio del sistema Zr-Pt, la necesidad de utilizar en la fabricación de las aleaciones materiales de extrema pureza, manipulado, tratado térmicamente y medido bajo atmósfera de gas inerte.

- Asumimos que la formación de ZrO_2 indica que hemos incursionado en un sistema ternario. Pero aún así, la presencia de tres fases distintas en las muestras sometidas a tratamientos térmicos (descontando los precipitados de ZrO_2) muestra que no se llegó al equilibrio y que los procesos de difusión asociados a la formación de las fases estables son muy lentos. Algunas de las fases presentes, por lo tanto, podrían ser metastables a las temperaturas consideradas.

- La fase de composición alrededor del 87 % at. Pt medida en las muestras tratadas térmicamente correspondería al compuesto intermetálico $ZrPt_8$ identificado por P. Krautwasser, S. Bhan y K. Schubert [27] y por P. J. Meschter y W. L. Worrell [26]. Se identificó con la estructura de placas lisas presente en los tratamientos térmicos y se reconocieron picos de difracción de rayos X que le pertenecen. El hecho de que las muestras tratadas no alcanzaran el equilibrio sugiere que esta fase requiere de largos tiempos de formación, lo que sería acorde a una formación de tipo peritéctica. Una analogía con el sistema Ti-Pt nos lleva a relacionar la fase $ZrPt_8$ con la fase Ti-Pt_8 identificada por P. Pietrokowsky [42], y a sugerir que podría tratarse, como en ese caso, de una fase ordenada.

- En cuanto a la fase medida en una composición de alrededor de 83 % at. Pt, se analizó la posibilidad de que corresponda a una de las dos fases denominadas $ZrPt_5$ y $ZrPt_3$. La decisión de identificarla finalmente con la fase $ZrPt_3$ se basa por un lado en los resultados de difracción de rayos x, que permiten identificar picos pertenecientes a esta fase, y por otro lado se afirma en el hecho de que la composición (83 % at. Pt) medida en dicha fase coincide con la composición medida en las agujas observadas en la muestra de fundición (primera fase en solidificar durante el pasaje de la región $ZrPt_3$ + Líq. del diagrama). Los resultados de este trabajo indican que la fase $ZrPt_3$ tendría un rango de solubilidad hacia la zona rica en platino hasta el 83 % at. Pt.

- Teniendo en cuenta lo expuesto en los puntos anteriores, puede esbozarse como posible respuesta a los interrogantes que plantea esta zona rica en platino, un diagrama de fases como se muestra en la Figura 34.

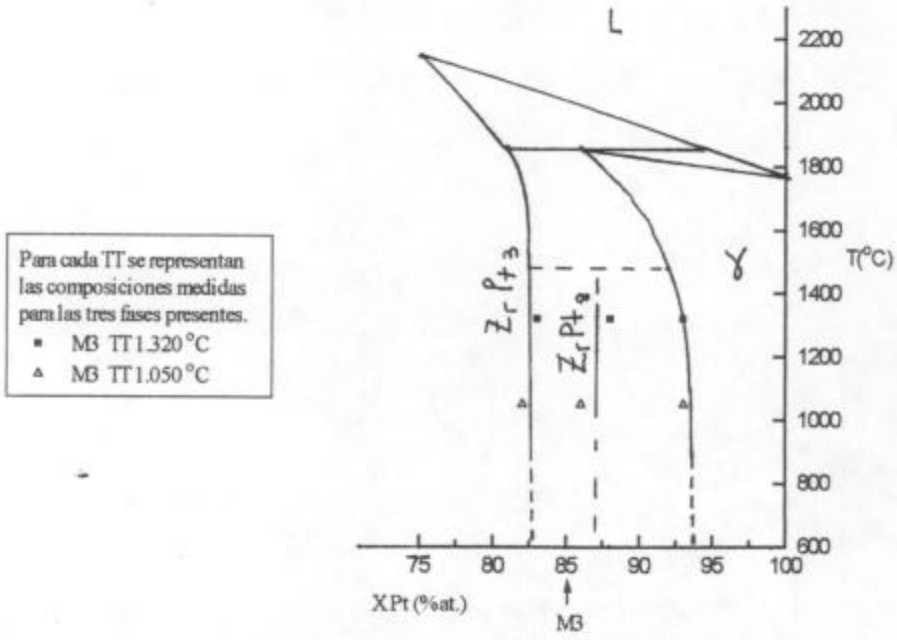


Figura 34. Diagrama para la zona rica en platino que surge del presente trabajo.

5. Conclusiones.

En este trabajo se abordó el sistema Zr-Pt a fin de realizar aportes al esclarecimiento de las características de su diagrama de fases.

Para ello, y debido a lo extenso del tema, fue necesario definir las zonas a estudiar.

Se eligieron dos zonas en donde los resultados de la investigación darían significativos avances:

- la zona rica en circonio, fabricando aleaciones con composición cercana a la eutectoide,
- la zona rica en platino, en la cual la información resultaba contradictoria.

De lo realizado resultó una nueva propuesta de diagrama de fases que incluye las modificaciones que surgieron de este trabajo experimental sobre la base del diagrama conocido [6].

Las modificaciones se refieren a:

1. la temperatura y composición eutectoide en la zona rica en circonio, que resultan 800 °C y en 3,5 % at. Pt respectivamente. Esta es una temperatura 27 °C menor que la propuesta por E. G. Kendall y col. [2], y una composición eutectoide algo más rica en circonio que la propuesta por los mismos autores (4 % at. Pt). Los nuevos valores surgen conjuntamente de experiencias de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura, de tratamientos térmicos y de análisis de difractogramas de rayos x;
2. la propuesta de una fase no contemplada anteriormente en el diagrama de equilibrio, el compuesto intermetálico Zr_3Pt, cuya existencia fue evidenciada en el análisis de la estructura resultante de los tratamientos térmicos, y que de acuerdo al cálculo termodinámico del diagrama sería de formación peritéctica;
3. la confirmación de la formación peritéctica de la fase γPt;
4. la comprobación de la influencia importante de la contaminación con pequeñas cantidades de oxígeno en las aleaciones ricas en platino, al punto de provocar la aparición de fases probablemente metastables en el sistema binario Zr-Pt (como los compuestos $ZrPt_5$ y $ZrPt_8$).

Por otro lado, puede concluirse que:

5. el diagrama experimental propuesto se halla en un acuerdo razonable con el calculado a partir del modelado termodinámico de las fases. De esta manera, disponemos de una justificación termodinámica del diagrama de equilibrio.

6. la evaluación por el cálculo de que el más negativo de los valores de ΔG_f de los intermetálicos tratados corresponde al Zr_5Pt_3 permite justificar los mayores tiempos necesarios para establecer el equilibrio en muestras en donde este compuesto se forma metastablemente.

Como resulta evidente, este trabajo esclarece una zona del diagrama y alerta sobre las condiciones en que debería estudiarse la otra, y de esta manera cumple con su objetivo de hacer un aporte al conocimiento del sistema al tiempo que deja pendientes numerosos interrogantes.

Apéndice 1. Identificación del platino utilizado en la fabricación de las muestras.

El platino utilizado en la fabricación de las muestras provino de restos de termocuplas usadas de Pt-Pt 10 % Rh. Para separar los alambres de Pt de los de Pt 10 % Rh se cortaron muestras de todos los trozos de alambres y se prepararon para su análisis cualitativo por dispersión en energía (EDAX) en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Philips, modelo PSEM-500.

En esta preparación las muestras se incluyeron en acrílico para facilitar su manipulación ya que la superficie que se iba a pulir era la de la sección de cada alambre. El pulido se hizo con papeles abrasivos y como pulido final con paño de diamante (1 μm).

Se analizó un total de 22 muestras. En la Figura 35 y en la Figura 36 se muestran los espectros típicos que permitieron la identificación de los distintos tipos de alambre.

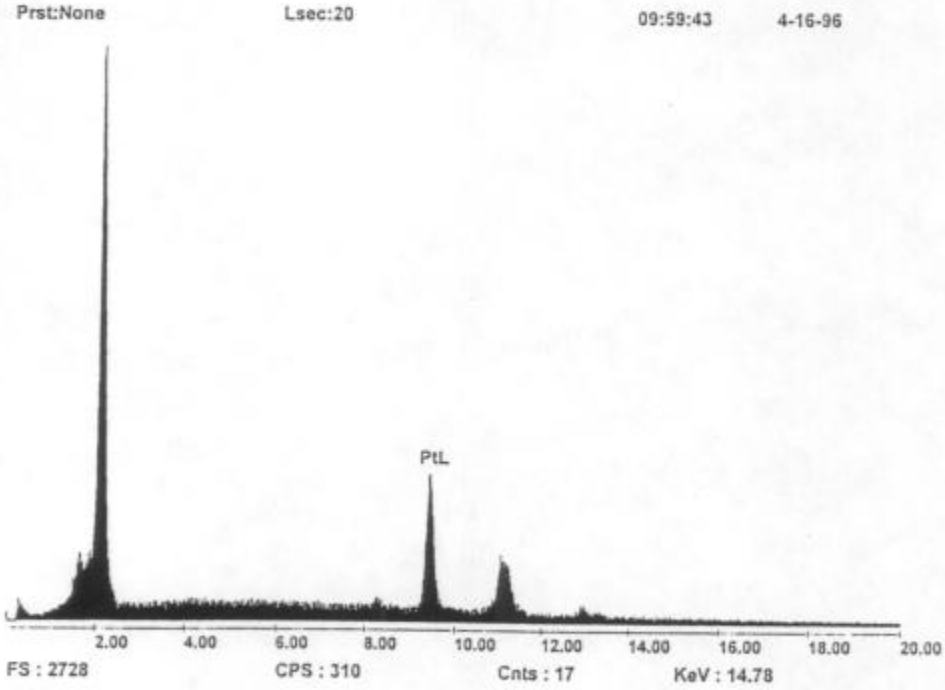


Figura 35. Espectro obtenido en Microscopio electrónico de Barrido por dispersión en energía (EDAX) correspondiente a un alambre de platino.

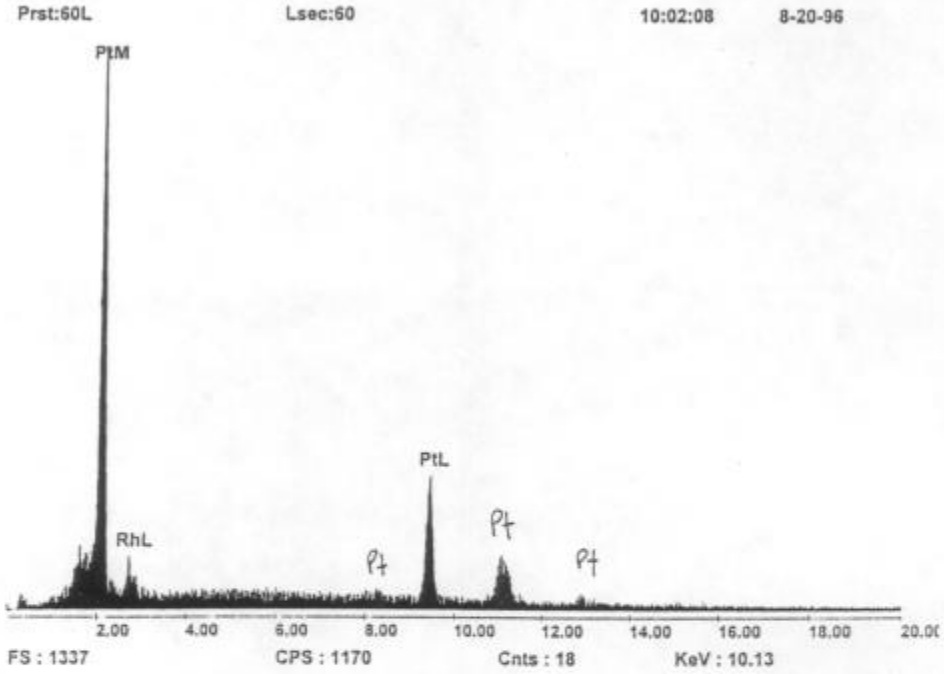


Figura 36. Espectro obtenido en Microscopio Electrónico de Barrido por dispersión en energía (EDAX) correspondiente a un alambre de Pt - Pt 10 % Rh.

Apéndice 2. Pureza del circonio utilizado.

En la siguiente tabla se presenta la composición química del circonio utilizado en la fabricación de las aleaciones, en donde se denomina Zr M al utilizado en las aleaciones M1 y M2 y Zr P al utilizados en las aleaciones P1 y P2.

	Zr P	Zr M
Mg		<1,5 D
Al	<35	<15 D
Sn	<200 ND	<150 ND
Fe	200	300
Cu	<25	<5 D
Mn	<25	<15 D
Ni	<35	<150 ND
Ca		<500 ND
Cr	<50	<50 ND
O	<50	1.300 *
N	>5	10 *

D = elemento detectado, por espectrografía óptica.

ND = elemento no detectado, por espectrografía óptica.

* Determinaciones cuantitativas realizadas en un analizador de gases LECO, en el Centro Atómico Ezeiza. Su error es del 5 %. Patrones de referencia LECO.

(Se utilizaron los datos mencionados en el trabajo de M. Ruch, [36])

Apéndice 3. Relación entre las funciones termodinámicas c_p, G, H y S.

Consideremos un caso simple de dos componentes 1 y 2, y supongamos que para cada uno de los componentes puros el calor específico es constante en el rango de temperaturas considerado:

$$c_{p\,i} = A_i \qquad , \qquad i=1,2.$$

Las funciones G, H y S resultan

$$H_i = \int c_{p\,i}\, dT = \int A_i\, dT = B_i + A_i T\,,$$

$$S_i = \int (c_{p\,i} / T)\, dT = C_i + A_i \ln T\,,$$

$$G_i = H_i - T\, S_i = B_i + (A_i - Ci\,)T - A_i\, T \ln T\,.$$

En la fase mezcla la función G queda descripta de la siguiente manera general

$$G = \sum_{1,2} x_i\, G_i + R\, T \sum x_i \ln x_i + G^{ex}$$

Suponiendo que la funcionalidad de G^{Ex} es también simple y descripta por:

$$G^{ex} = x_1\, x_2 (\, L_0 + L_1\, (x_1 - x_2))\,,$$

donde los parámetros L_0 y L_1 dependen de la temperatura en la forma:

$$L_0 = V_1 + V_2\, T$$

$$L_1 = V_3 + V_4\, T$$

La expresión extendida para G resulta:

$$G = x_1\, (B_1 + (A_1 - C_1\,)\, T - A_1\, T \ln T) + x_2\, (B_2 + (A_2 - C_2\,)\, T - A_2\, T \ln T) +$$
$$+ R\, T\; x_1 \ln x_1 + R\, T\, x_2 \ln x_2 + x_1\, x_2\, V_1 + x_1\, x_2\, V_2\, T \;+ x_1\, x_2 (x_1 - x_2) V_3 + x_1\, x_2 (x_1 - x_2) V_4\, T$$

Para una composición de la fase mezcla es posible calcular c_p. H y S usando las relaciones termodinámicas

$$c_p = - T (\delta^2 G / \delta T^2)$$

$$S = \int (c_p / T)\, dT$$

$$H = \int c_p\, dT$$

Apéndice 4. Fichero de datos experimentales del sistema Zr-Pt.

```
ENTER_SYMBOL CONSTANT DX=0.01,P0=101325,DT=5

                                                    $ EQ 2
$TEMPERATURA DE FUSIÓN CONGRUENTE DEL ZRPT Y HM(ZRPT)

CREATE_NEW 2,1
CH_ST PH LIQUID,ZRPT=FIX 0
SET_COND P=P0,X(LIQUID,PT)-X(ZRPT,PT)=0
EXPERIMENT T=2373:50
EXPERIMENT HM(ZRPT)=-174000:10000
SET_START_VALUE T=2373

                                                    $ EQ 5
$PERITECTICO ENTRE LIQUIDO, ZR5PT3 Y ZRPT

CREATE_NEW 5,1
CH_ST PHASE LIQUID,ZRPT,ZR5PT3=FIX 0
SET_COND P=P0
EXPERIMENT T=2001:50,X(LIQUID,PT)=0.340:0.03
SET_START_VALUE T=2001,X(LIQUID,PT)=0.340

                                                    $EQ 6
$EUTECTICO ENTRE LIQUIDO, ZR3PT Y BCC

CREATE_NEW 6,1
CH_ST PHASE LIQUID,BCC_A2,ZR3PT=FIX 0
SET_COND P=P0
EXPERIMENT T=1460:10,X(LIQUID,PT)=0.21:DX,X(BCC_A2,PT)=0.075:DX
SET_STAR_VALUE T=1460,X(LIQUID,PT)=0.21,X(BCC_A2,PT)=0.075

                                                    $EQ 7
$EUTECTOIDE ENTRE HCP, BCC Y ZR3PT

CREATE_NEW 7,1
CH_ST PHASE HCP_A3,BCC_A2,ZR3PT=FIX 0
SET_COND P=P0
EXPERIMENT T=1073:5,X(HCP_A3,PT)=0.002:0.002,X(BCC_A2,PT)=0.038:DX
SET_START_VALUE T=1100,X(HCP_A3,PT)=0.002,X(BCC_A2,PT)=0.038

                                                    $10-21
$EQUILIBRIOS DEL LIQUIDO

TABLE_HEAD 10
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CH_ST PHASE LIQUID,@1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,T=@4:10
EXPERIMENT X(LIQUID,PT)=@2:0.02,X(@1,PT)=@3:DX
SET_START_VALUE X(LIQUID,PT)=@2,X(@1,PT)=@3
TABLE_VALUES
```

```
$LIQ. EN EQ. CON:    X(LIQ,PT)   X(FASE EN EQU.,PT)  TEMP
  BCC_A2              0.04          0.01        1973
  BCC_A2              0.095         0.03        1773
  BCC_A2              0.165         0.055        1573
  ZR3PT               0.23          0.25        1573
  ZR3PT        0.265       0.25     1773
  ZRPT                0.380         0.500        2173
  ZRPT         0.45        0.500    2323
  ZRPT                0.55          0.500        2323
  ZRPT3        0.65        0.75     2373
  ZRPT3               0.81          0.75        2373
  ZRPT3               0.89          0.75        2223
TABLE_END
```

$ 30 - 36
$EQUILIBRIOS DE BETA BCC

```
TABLE_HEAD 30
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CH_ST PHASE BCC_A2,@1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,T=@4:10
EXPERIMENT X(BCC_A2,PT)=@2:DX,X(@1,PT)=@3:0.015
SET_START_VALUE X(BCC_A2,PT)=@2,X(@1,PT)=@3
TABLE_VALUES
$BCC EN EQ. CON:     X(BCC,PT)   X(FASE EN EQU.,PT)  TEMP
  ZR3PT               0.04          0.250        1093
  ZR3PT               0.054         0.25         1271
  ZR3PT               0.06          0.25         1373
  LIQUID              0.07          0.20         1473
  LIQUID       0.04        0.13     1673
  LIQUID              0.02          0.065        1873
  LIQUID       0.005       0.015     2073
TABLE_END
```

$ 40 - 41
$EQUILIBRIOS DE HCP CON ZR3PT

```
TABLE_HEAD 40
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CH_ST PHASE ZR3PT,@1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,T=@3:DT
EXPERIMENT X(@1,PT)=@2:@4
SET_START_VALUE X(@1,PT)=@2
TABLE_VALUES
$EN EQ. CON:  X(@1,PT)    TEMP   DX
  BCC         0.054       1271   0.005
  HCP  0.002      1062   0.002
TABLE_END

SAVE
```

Apéndice 5. Modelización de la energía libre de Gibbs.

```
1OUTPUT FROM GIBBS ENERGY SYSTEM ON IBM 386/DBOS

ALL DATA IN SI UNITS
FUNCTIONS VALID FOR  298.15<T< 6000.00 K UNLESS OTHER LIMITS STATED

ELEMENT STABLE ELEMENT REFERENCE  MASS       H298-H0     S298
 0 VA   VACUUM              0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00
 1 PT   FCC_A1             1.9508E+02  5.7237E+03  4.1631E+01
 2 ZR   HCP_A3             9.1224E+01  5.5663E+03  3.9181E+01

SPECIES                       STOICHIOMETRY
 1 PT                        PT
 2 VA                         VA
 3 ZR                        ZR

LIQUID
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
  CONSTITUENTS: PT,ZR

   G(LIQUID,PT;0)-H298(FCC_A1,PT;0) =
        298.14<T<  600.00: +20114.016-9.275183*T+GHSERPT
        600.00<T< 2041.50: +19023.491+32.94182*T-12.3403769*T*LN(T)
       -.011551507*T**2+9.31516E-07*T**3-601426*T**(-1)
        2041.50<T< 4000.00: +1404.468+205.858962*T-36.5*T*LN(T)
   G(LIQUID,ZR;0)-H298(HCP_A3,ZR;0) =
        130.00<T< 2128.00: +18147.69-9.080812*T+GHSERZR+1.6275E-22*T**7
        2128.00<T< 6000.00: -8281.26+253.812609*T-42.144*T*LN(T)
   L(LIQUID,PT,ZR;0) = +V1+V2*T+V3*T*LN(T)
   L(LIQUID,PT,ZR;1) = +V4+V5*T+V6*T*LN(T)
   L(LIQUID,PT,ZR;2) = +V7+V8*T

BCC_A2
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
 2 SUBLATTICES, SITES  1:  3
  CONSTITUENTS: PT,ZR : VA

   G(BCC_A2,PT:VA;0)-H298(FCC_A1,PT;0) =
        298.14<T< 4000.00: +15000-2.4*T+GHSERPT
   G(BCC_A2,ZR:VA;0)-H298(HCP_A3,ZR;0) =
        130.00<T< 2128.00: -525.539+124.9457*T-25.607406*T*LN(T)
       -3.40084E-04*T**2-9.729E-09*T**3+25233*T**(-1)-7.6143E-11*T**4
        2128.00<T< 6000.00: -4620.034+1.55998*T+GHSERZR
       +1.4103476E+32*T**(-9)
   L(BCC_A2,PT,ZR:VA;0) = +V9+V10*T+V11*T*LN(T)
   L(BCC_A2,PT,ZR:VA;1) = +V12+V13*T+V14*T*LN(T)
   L(BCC_A2,PT,ZR:VA;2) = +V15+V16*T

HCP_A3
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
 2 SUBLATTICES, SITES  1:  .5
  CONSTITUENTS: PT,ZR : VA

   G(HCP_A3,PT:VA;0)-H298(FCC_A1,PT;0) =
        298.14<T< 4000.00: +2500+.1*T+GHSERPT
```

```
   G(HCP_A3,ZR:VA;0)-H298(HCP_A3,ZR;0) = +GHSERZR
   L(HCP_A3,PT,ZR:VA;0) = +V17+V18*T+V19*T*LN(T)
   L(HCP_A3,PT,ZR:VA;1) = +V20+V21*T+V22*T*LN(T)
   L(HCP_A3,PT,ZR:VA;2) = +V23+V24*T

ZR3PT
 2 SUBLATTICES, SITES  1:  3
  CONSTITUENTS: PT : ZR

   G(ZR3PT,PT:ZR;0)-H298(FCC_A1,PT;0)- 3 H298(HCP_A3,ZR;0) = +V25+V26*T
      +V27*T*LN(T)+V28*T**2+V29*T**3+V30*T**(-1)

ZR5PT3
 2 SUBLATTICES, SITES  5:  3
  CONSTITUENTS: ZR : PT

   G(ZR5PT3,ZR:PT;0)- 3 H298(FCC_A1,PT;0)- 5 H298(HCP_A3,ZR;0) = +V40
      +V41*T+V42*T*LN(T)+V33*T**2+V34*T**3+V35*T**(-1)

ZRPT
 2 SUBLATTICES, SITES  1:  1
  CONSTITUENTS: ZR : PT

   G(ZRPT,ZR:PT;0)-H298(FCC_A1,PT;0)-H298(HCP_A3,ZR;0) = +V43+V44*T
      +V45*T*LN(T)+V36*T**2+V37*T**3+V38*T**(-1)

SYMBOL       STATUS   VALUE/FUNCTION
 1 R        80000000  8.3145100E+00
 2 RTLNP     20000000 +R*T*LN(9.8692327E-06*P)
 3 GHSERPT   20000000
    298.14<T< 1300.00: -7595.631+124.388275*T-24.5526*T*LN(T)
   -.00248297*T**2-2.0138E-08*T**3+7974*T**(-1)
    1300.00<T< 2041.50: -9253.174+161.529615*T-30.2527*T*LN(T)
   +.002321665*T**2-6.56946E-07*T**3-272106*T**(-1)
    2041.50<T< 4000.00: -222048.216+1019.35892*T-136.192996*T*LN(T)
   +.020454938*T**2-7.59259E-07*T**3+71539020*T**(-1)
 4 GHSERZR   20000000
    130.00<T< 2128.00: -7827.595+125.64905*T-24.1618*T*LN(T)
   -.00437791*T**2+34971*T**(-1)
    2128.00<T< 6000.00: -26085.921+262.724183*T-42.144*T*LN(T)
   -1.342896E+31*T**(-9)
```

REFERENCIAS.

[1]A. Prince,en Phase Diagrams, volume II, editado por Allen M. Alper, Academic Press,New York, 1.970, capítulo X, The Joining of Metals, p.336-337.

[2]E.G.Kendall, C.Hays and R.E.Swift, Transactions of the Metallurgical Society of Aime, volume 221, june 1.961, pag. 445-452.

[3]H. J. Wallbaum, Naturwiss, 1.943, vol.31, p.81.

[4]F.H.M.Spit, P.I.Loeff, H.Bakker, Journal of Non Crystalline Solids, 108, 1.989, 233-235.

[5]E.Savitsky, V.Polyakova, N.Gorina, N.Roshan, Physical Metallurgy of Platinum Metals, Mir Publishers, Moscow, 1.978.

[6]D. Arias, L. Gribaudo, Anales AFA, vol. 5, Rosario, 1.993, págs. 351-353.

[7]T.B.Massalsky y Horace Pops, Intermediate Phases in Metallic Phase Diagrams,editado por Allen Alper, Phase Diagrams, Materials Science and Technology,volume II, Academic Press, New York, 1.970, ch.VII, pg. 221-222.

[8]Frederick Seitz, The Modern Theory of Solids, Mc Graw Hill Book Company, Tokyo, 1.940, pgs. 25-26.

[9]A.D.Pelton, Phase Diagrams, editado por R.W.Cahn y P.Haasen, Physical Metallurgy,volume I, fourth revised and enhanced edition, Elsevier Science, North-Holland, cap. 6, 1.996.

[10]T.B.Massalski, Editor, Binary Alloys Phase Diagrams, primera edición, p.2178, ASM International, Materials Park, 1.986.

[11]P.Villars, L.D.Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, second edition, volume 4, United States of America, 1.991.

[12]M.Hansen, K.Anderko, Constitution of Binary Alloys, Mc.Graw Hill Book Company, Inc., New York, 1.958.

[13]R.P.Elliot, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, Mc.Graw Hill Book Company,New York, !.965.

[14]A.E.Dwight, P.A.Beck, Transactions of the metallurgical society of AIME, volume 215, december 1.59, p. 976-979.

[15]M.V.Nevitt, L.H.Schwartz, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, volume 212, october 1.958, p. 700-703.

[16]H.Nowotny, Z.Metallk., 34 1.942,237-241; en B.Lustman and F.Kerze (eds.),Metallurgy of Zirconium,p.469,National Nuclear Energy Series,Div.VII,vol.4.Mc.Graw Hill Book Company,New York,1.955.

[17]T K. Biswas, K. Schubert, Z.Metallk., 58, 1.967, 558-559.

[18]F.A.Shunk, Constitution of Binary Alloys, Mc.Graw Hill Book Company,New York,1.969,p.630.

[19]A.Raman and K.Schubert, Z.Metallk., 55,1.964,704-710.

[20]A.S.Darling, G.L.Selman and R.Rushford, Platinum Metals Review, vol.14, n°4, october 1.970, p.124-130.

[21]Metals Handbook, Metallography, Structures and Phase Diagrams, vol.8, octava edición, American Society of Metals, 1.973.

[22]K. Schubert, Journal of the less common metals, 33, 1.973, 1-23.

[23]E. M. Savitsky, V. P. Polyakova, L. I. Voronova, en Diagrammy sostoyaniya metallicheskikh sistem (Constitution Diagrams of Metallic Systems), Moscow, Navka Publishers, 1.973, p. 181-188.

[24]O.Kubaschewski, Von Goldbeck, Zirconium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys, Special Issue n°6, IAEA, editor O.Kubaschewski,Viena, 1.976, part II: Phase Diagrams, p.107, 109, 110.

[25]S. C. Panda, S.Bhan, J. Less Common Metals 34, 1.974, p. 344.

[26]P.J.Meschter, W.L.Worrell, Met.Trans. 8A-3, march 1.977,p.503-509.

[27] P.Krautwasser, S.Bhan, K.Schubert, Z,Metallkde, Bd. 59, 1.968, p. 724

[28]K. Schubert, J.Less Common Metals, 33, 1.973, 1-23.

[29]V.N.Kuznetsov, G.P.Zhmurko, E.M.Sokolovskaya, J. Less Common Metals, 163, 1.990, p. 1-8.

[30]H. Kleycamp, J. of Nuclear Materials 201, 1.993, p. 193-217.

[31]H.J.Schaller,Ber.Bensunges. Physic. Chemic. 80. 1.976,999.

[32]M. Canay, Zr - 1 % Nb (0,1 % Fe) "Zirlo", Transformaciones y Diagrama de Fases, Tesis de Maestria en Ciencia y Tecnología de Materiales, Argentina, 1.996.

[33]B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, The THERMO-CALC databank system, Calphad 9, 1.985.

[34]H.L.Lukas, E.Th.Henig, B.Zimmermann, CALPHAD, vol.1, no. 3, pag. 225-226, Pergamon Press, 1.977, Great Britain.

[35] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema y A. K. Niessen, Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys, Cohesion and Structure, vol. 1, Elsevier Science Publishers B. V., 1.988.

[36] M.C.Ruch, Sistema Circonio - Titanio, Diagrama de Fases y Transformaciones Asociadas, Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Argentina, 1.989.

[37] E. L. Semenova, Yu. V. Kudryavtsev, Journal of alloys and compounds, 203, 1.994, p. 165-168.

[38]J. L. Murray, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, Editor J. L. Murray, ASM International, Metals Park, Ohio - 44073, 1.987.

[39]R. Tendler, J. P. Abriata, Journal of Nuclear Materials, 150, 1.987, p. 251-258.

[40] L. Brewer, P. R. Wengert, metallurgical Transactions, vol. 4, january 1.973, p. 83-104.

[41]L. Kaufman, L. Bernstein, Computer calculations of phase diagrams, vol. 4, chapter VII: Estimation of the heat of formation of compound phases, Academic Press, 1.970, p. 163.

[42]P Pietrokowsky, Nature, no. 206, 1.965, p. 291.

Quiero agradecer a quienes me acompañaron durante este año de trabajo, a mis compañeros de grupo, a Sergio y Marcelo (quienes compartieron conmigo el lugar, las discusiones y su amistad), a Marta y Ariel (por sus sugerencias y por compartir conmigo su experiencia), y también a Daniela, Virgilio, Andrés, Rubén e Hilario, por su apoyo.

Un agradecimiento especial merecen mis directores, Delia y Luis, por su dedicación.

Finalmente, agradezco al personal de la Unidad de Actividad Materiales del C.A.C., Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero, Julio Papalia y Oscar Carpineta entre ellos, quienes colaboraron en las tareas experimentales.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C