

PMM/T - 27/95

IT/T - 7/95

**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**

INTERACCIÓN METAL-CERÁMICO A ALTA TEMPERATURA: ESTUDIO DE FASES EN EL SISTEMA $\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$

Claudio Ariel Danón

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**Interacción Metal-Cerámico a Alta Temperatura:
Estudio de fases en el Sistema Zr-Al₂O₃***

por Lic. Claudio Ariel Danón

**Director
Dra. Delia Arias**

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

**República Argentina
1995**

INDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	ii
OBJETIVOS.....	iii

CAPITULO I: INTRODUCCION.....1

I.1 Algunas consideraciones sobre termodinámica de cuplas difusivas	
I.1.1 Morfología.....	3
I.1.2 Fases formadas en cuplas difusivas comparadas con el diagrama de fases	
I.1.2 a) Caso de cuplas binarias.....	4
I.1.2 b) Caminos difusivos en sistemas ternarios.....	12
I.2 El sistema $Zr-Al_2O_3$	
I.2.1 El circonio.....	14
I.2.2 La alúmina.....	14
I.3 Diagramas de equilibrio asociados al sistema $Zr-Al_2O_3$	
I.3.1 Sistema binario $Zr-Al$	14
I.3.2 Sistema binario $Zr-O$	17
I.3.3 Antecedentes en el estudio de la combinación $Zr-Al_2O_3$ y diagrama ternario $Zr-Al-O$	19
I.4 Diagramas de equilibrio asociados a la combinación Zr (20% Nb)- Al_2O_3	
I.4.1 El niobio.....	22
I.4.2 Sistema $Zr-Nb$	22
I.4.3 Sistema $Zr-Nb-Al$	23
I.4.4 Sistema $Zr-Nb-O$	25

CAPITULO II: TRABAJO EXPERIMENTAL

II.1 Procedimiento experimental.....27

II.2 Técnicas de análisis

II.2.1 Metalografía y microscopía óptica y electrónica de barrido.....29

II.2.2 Difracción de rayos X.....30

II.2.3 Microanálisis cuali y cuantitativo.....31

CAPITULO III: RESULTADOS

III.1 Difracción de Rayos X.....33

III.2 Observaciones metalográficas y microanálisis.....42

III.2.1 Sistema Zr-Al₂O₃

 A) Muestra tratada a 1030 °C, 1 hora en argón.....43

 B) Muestra tratada a 1050 °C, 1 hora en vacío.....46

 C) Muestra tratada a 1030 °C, 42 horas en argón.....50

 D) Muestra tratada a 1050 °C, 428 horas en argón.....59

 E) Muestra tratada a 1200 °C, 4 horas en argón.....65

III.2.2 Sistema Zr(Nb)-Al₂O₃

 Muestra tratada a 1200 °C, 4 horas en argón.....71

CAPITULO IV: DISCUSION

IV.1 Introducción.....78

IV.2 Formación de las zonas de reacción

IV.2.1 Sistema Zr-Al₂O₃.....80

IV.2.1.1 Capas bifásicas.....80

IV.2.1.2 Secuencias de fases intermetálicas.....83

IV.2.1.3 Regiones tipo acicular y soluciones sólidas.....85

IV.2.2 Sistema Zr (20%Nb)-Al₂O₃.....88

CAPITULO V: CONCLUSIONES.....90

APENDICE.....93

REFERENCIAS.....106

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer en primer término a la Dra. Delia Arias, directora de este trabajo, por su constante guía científica y su permanente apoyo humano.

Además, quiero expresar mi reconocimiento a las siguientes personas, que sumaron su colaboración para la realización de esta tesis:

-Sres. Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero, de la Sección Metalografía del Departamento de Materiales de la C.N.E.A., por ayudarme a lidiar con la preparación de las muestras metal-cerámico y la obtención de micrografías

-Sr. Rubén González y Dr. Gustavo Vigna, por transmitirme su experiencia y orientarme en los brumosos caminos del microanálisis

-Dra. María Ortiz, por soportar pacientemente mi insistencia en desentrañar inexpugnables difractogramas y Sr. Claudio di Grillo, por la realización de los mismos

-Sr. Julio Papalia, por la siempre eficaz tarea de sellados

-Mis compañeros del grupo de Transformaciones de Fase (en riguroso orden alfabético): Andrés, Luis, Marcelo, Marta, Nicolás, Virgilio, por su cotidiana presencia

Finalmente, agradezco al Proyecto Multinacional de Materiales O.E.A.-C.N.E.A. el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

RESUMEN

Se fabricaron pares metal-cerámico en los sistemas Zr-Al₂O₃ y Zr(20%Nb)-Al₂O₃ con una geometría plana y en configuración tipo "sandwich" cerámico-metal-cerámico. Los pares fueron sometidos a una presión moderada por medio de un dispositivo sencillo y llevados a temperaturas entre 1030 °C y 1200 °C, en atmósferas de argón o alto vacío, durante tiempos variables. Se eligió no preparar especialmente las superficies de contacto, exceptuando un decapado del componente metálico.

Luego de los tratamientos térmicos, las muestras que presentaron adhesión fueron incluidas en una resina endurecible con el objeto de lograr secciones transversales pulidas. Dichas secciones fueron observadas con microscopio óptico y electrónico de barrido para una primera caracterización morfológica. Se pudo observar la presencia de una compleja zona de reacción en la interfase metal-cerámico en los dos sistemas mencionados.

Después de ello, se practicó sobre las muestras microanálisis con microsonda electrónica en forma cuali y cuantitativa, obteniéndose perfiles de concentración de las especies que migraron e identificándose las distintas composiciones formadas en las regiones distinguibles metalográficamente.

Las superficies de las muestras que no presentaron adhesión fueron irradiadas con rayos X con el fin de determinar por difracción la estructura cristalina de las fases presentes; sin embargo, en las condiciones de trabajo elegidas, la interpretación de los resultados resultó complicada. Las muestras aquí mencionadas también fueron examinadas mediante la microscopía y el microanálisis.

Los resultados obtenidos fueron cotejados con los existentes en la literatura desde el punto de vista de los diagramas de fase asociados a los sistemas formados, encontrándose discrepancias significativas en algunos puntos.

ABSTRACT

Metal-ceramic couples with plane geometry and ceramic-metal-ceramic "sandwich" configuration were made in the systems $\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Zr}(20\% \text{ Nb})\text{-Al}_2\text{O}_3$. The couples were submitted to different heat treatments in the range from 1030°C to 1200°C , under argon atmosphere or high vacuum. During the annealings, a moderate pressure was applied to the couples by means of a simple device. The surfaces of contact were not especially prepared.

After the heat treatments, the samples showing adhesion were embedded in a resin and polished in order to achieve cross sections of the couples. These cross sections were characterized by optical and scanning electron microscopy; a complex reaction-diffusion zone was observed in both systems.

Qualitative and quantitative electron microprobe analysis was extensively performed on the samples in order to identify the composition of the phases appearing in the reaction zone and obtain concentration profiles of diffusing species as well.

The surfaces of broken couples (couples that did not show adhesion after removing the pressing device) were irradiated with X-rays and the corresponding diffractograms assessed; after that, the same procedure described above was followed with these samples.

The results obtained were compared to the existing ones from the standpoint of phase diagrams related to the systems formed; remarkable discrepancies were found with respect to some points.

OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es continuar el estudio de las combinaciones metal-cerámico desde el punto de vista del análisis de las reacciones y/o transformaciones de fase que puedan producirse en la interfase como consecuencia de su interacción a alta temperatura.

Se eligió como sistema el constituido por el Zr (componente metálico) y la Al_2O_3 (componente cerámico), interactuando en forma de cupla difusional plana. Esta elección se basó en el interés que ofrecen sistemas similares en cuanto a la simulación de accidentes en algunos tipos de reactores nucleares, y en la posibilidad de formar zonas de interacción del orden de las decenas a cientos de micrones, dimensiones que permiten su estudio mediante técnicas disponibles en el laboratorio y sobre las que existe vasta experiencia previa.

La presentación del trabajo se estructura de la siguiente manera:

- * En el Capítulo I se presentan algunas consideraciones relativas a la termodinámica de cuplas difusionales binarias y ternarias, conjuntamente con los antecedentes existentes en los sistemas elegidos.
- * En el Capítulo II se detallan los procedimientos experimentales y técnicas de análisis empleados en este trabajo.
- * En el Capítulo III se presentan los resultados de las observaciones y mediciones efectuadas.
- * En el Capítulo IV se realiza la discusión de los anteriores resultados.
- * En el Capítulo V se presentan las conclusiones.

Capítulo I: Introducción

La aparición de materiales compuestos, en los que una matriz metálica, cerámica o polimérica es reforzada con inclusiones (fibras o partículas cerámicas o metálicas), ha dado otro enfoque al problema del continuo mejoramiento de las propiedades termomecánicas de componentes o piezas metálicas bajo condiciones extremas de servicio (altas sollicitaciones mecánicas, altas temperaturas, ciclos térmicos, ambientes corrosivos o combinación de éstas).

Similares consideraciones pueden efectuarse acerca de los recubrimientos, en la forma de películas gruesas (decenas de micrones) o finas (decenas a miles de Å).

En ambos casos, el rol de la interfase metal- cerámico o cerámico- cerámico es crucial en la determinación de las propiedades de interés. Algunas de estas propiedades se muestran en la figura I-1.

APLICACIONES	MATERIALES POTENCIALES	PROPIEDADES IMPORTANTES
Motores	SiC-SiC, C-CHF, SiC con Si ₃ N ₄ ó Al ₂ O ₃	Resistencia a la corrosión en alta temperatura, resistencia mecánica, tenacidad.
Componentes sujetos a desgaste	Ni/CTi, película de diamante, CW-Co, SiC con Al ₂ O ₃	Dureza, tenacidad, resistencia al choque térmico.
Intercambiadores de calor	SiC, SiC-Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , compuestos de ZrO ₂	Resistencia al choque térmico, resistencia a la corrosión.
Recubrimientos	Película de diamante, mullita, compuestos de alúmina, SiC, TiC, BN	Adhesión en la interfase, dureza, resistencia a la temperatura, resistencia química
Productos médicos	Compuestos basados en alúmina, hidroxil apatita, compuestos de base fosfatos	Resistencia, tenacidad, resistencia a la corrosión

Figura I-1: Propiedades importantes de algunos materiales potenciales para aplicaciones avanzadas

Estas razones han impulsado el desarrollo de numerosos estudios en combinaciones

metal-cerámico tanto desde el punto de vista básico como aplicado. Así, las aproximaciones al tema surgen desde campos tan diversos de la ciencia de materiales como propiedades mecánicas, difusión (estudio de cuplas difusionales), transformaciones de fase, estructura atomística de interfases y relaciones cristalográficas, fuerzas de adhesión (calculadas en base a primeros principios), etc. El siguiente cuadro es un breve resumen de esta tarea:

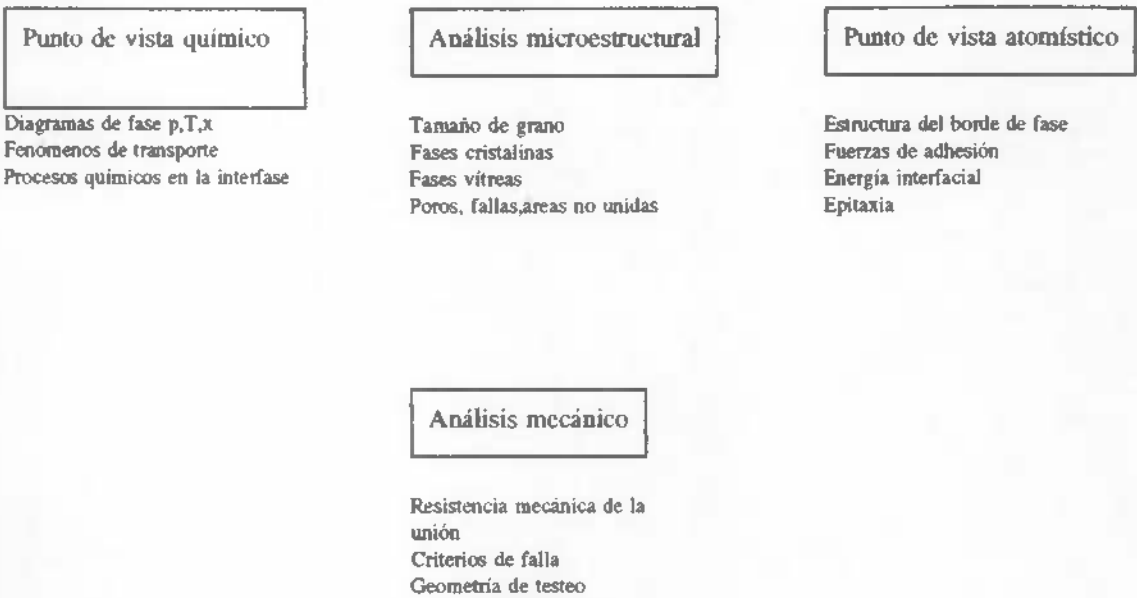


Figura 1-2: Aproximaciones al estudio de las interfases

Con este trabajo se continuó en nuestro laboratorio el estudio de las combinaciones metal-cerámico desde el punto de vista de las transformaciones de fase en la interfase. Este abordaje ofrece el interés de permitir el aprovechamiento de la experiencia previa existente en el tema. Además, se trató de situar el rango espacial bajo estudio (dimensiones de las fases crecidas) en el ámbito de las decenas de micrones, usualmente asequible con las técnicas de caracterización convencionales en el laboratorio (rayos X, metalografía, microsonda).

El sistema propuesto para comenzar fue $\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$, en la forma de cupla difusional. El circonio es un metal altamente reactivo, de interés en la industria nuclear y vastamente estudiado en el ámbito del laboratorio, y la alúmina es un cerámico de propiedades conocidas que, por añadidura, se usa en la construcción de barras absorbedoras en algunos reactores de potencia, en combinación con el tetraboruro de carbono (B_4C).

I.1 Algunas consideraciones sobre termodinámica de cuplas difusivas

Cuando dos materiales se ponen en contacto a una temperatura suficientemente alta, ocurre interdifusión. Dependiendo de la naturaleza de los materiales de partida, la temperatura y el tiempo de tratamiento, se establece una nueva distribución de concentraciones de los elementos. Si los materiales son completamente miscibles a esa temperatura, los perfiles de concentración son más o menos suaves y sin discontinuidades. Si, en cambio, son parcialmente miscibles o reaccionan para formar nuevas fases, aparecerán discontinuidades en esos perfiles que estarán relacionadas con el diagrama de fases del sistema.

En una cupla difusional binaria, por ejemplo, el perfil exacto en las diferentes fases formadas no se puede predecir, a menos que se conozcan los coeficientes de interdifusión como una función de la composición. Sin embargo, los valores de las concentraciones en las interfases pueden ser tomados del diagrama de fases si se puede asegurar que las condiciones de equilibrio se alcanzan en esas interfases.

I.1.1) Morfología

La razón para la aparición de interfases planas con saltos fijos de concentración en cuplas difusionales binarias polifásicas se sigue de consideraciones termodinámicas básicas. En efecto, de la regla de las fases se deduce que en tales cuplas sólo pueden formarse regiones monofásicas, porque se necesitan tres grados de libertad para fijar la temperatura y la presión y variar la concentración. Las regiones bifásicas (precipitados o interfases sinusoidales) están, en consecuencia, prohibidas porque sólo se dispone de dos grados de libertad (fijadas la temperatura y la presión, no hay posibilidad de variación en la concentración en una zona bifásica, es decir, no hay posibilidad de difusión).

Para interdifusión en un sistema ternario a temperatura y presión fijas, el número de grados de libertad es tres menos el número de fases. Esto implica que en regiones monofásicas puede variar la concentración (fracción) de dos componentes, mientras que en regiones bifásicas la concentración de un componente puede variar pero las otras están fijas.

Capítulo I: Introducción

En consecuencia, en un sistema ternario las regiones bifásicas están permitidas; razonando del mismo modo que en el caso binario, deben excluirse las regiones trifásicas.

Puede agregarse, por último, que la presencia de rugosidades iniciales o pequeñas fluctuaciones en el transporte causadas por cambios en la temperatura o la presencia de defectos pueden introducir perturbaciones que, si se amplifican con el tiempo, conducen a la inestabilidad morfológica de interfases inicialmente planas.

I.1.2) Fases formadas en cuplas difusivas comparadas con el diagrama de fases

I.1.2 a) Caso de cuplas binarias

La posibilidad de que se formen una o varias fases intermedias en cuplas difusionales binarias, a partir de componentes puros A y B o bien de compuestos A_xB_y , depende tanto de las condiciones de nucleación para esas fases como de la cinética de crecimiento de las mismas. En el examen de estos problemas seguiremos en líneas generales el análisis dado por Philibert (1).

Consideremos un diagrama de equilibrio AB y una isoterma T_0 , esto es, una línea recta horizontal que atraviesa los diferentes campos de fases (figura I-3); sean α , β campos monofásicos correspondientes a soluciones sólidas. Si se trata térmicamente una cupla AB (el componente puro A en contacto con el componente puro B a través de una superficie plana) a la temperatura T_0 y se corta una sección metalográfica en forma paralela a la dirección de difusión, se observarán -en principio y de acuerdo con lo expuesto en la sección anterior- bandas paralelas correspondientes a las fases α , β , etc., esto es, se observará *una banda por cada campo monofásico en el diagrama*.

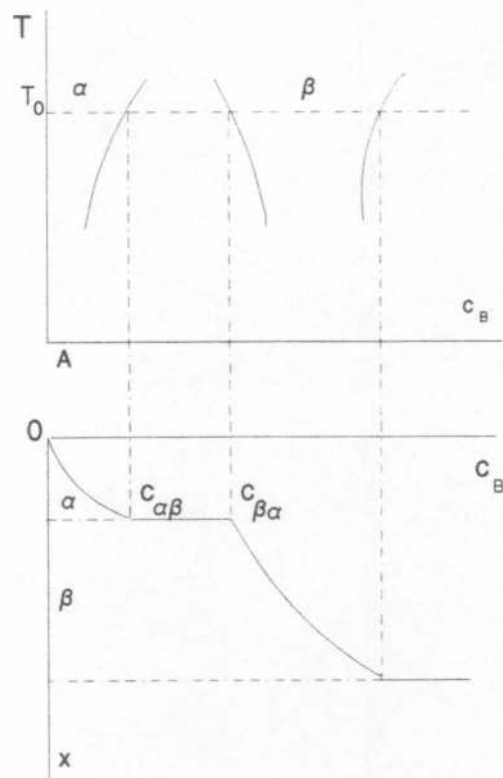


Figura I-3: Diagrama de equilibrio AB y perfil de concentraciones en la cupla difusional (x = distancia desde la interfase A/ α)

La concentración de B en la solución sólida α crece, debido a la difusión de B, hasta el valor $c_{\alpha\beta}$, que corresponde al punto en donde la isoterma T_0 corta a la línea de solvus $\alpha/\alpha+\beta$. Al mismo tiempo la solución sólida β se enriquece en A hasta que su concentración alcanza el valor $c_{\beta\alpha}$. Si existe equilibrio en la interfase α/β , la regla de las fases requiere un salto abrupto en la concentración desde $c_{\alpha\beta}$ hasta $c_{\beta\alpha}$ al atravesarla; precisamente esa interfase representa en la cupla binaria el campo bifásico $\alpha + \beta$ del diagrama.

Si se permite que el proceso de difusión continúe durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio global, la muestra debería constar, *en principio*, de no más de dos bandas, constituidas por las fases que resultasen de aplicar la regla de la palanca a la línea conodal (línea que une las concentraciones de fases conjugadas en equilibrio) que cruzara la

composición global de la muestra. Si la composición global cayera en un campo monofásico, sólo se tendría una fase como resultado final.

I. Nucleación

Supongamos ahora que α y β son soluciones sólidas terminales y que dos fases ζ y η , intermedias entre ellas, pueden existir a la temperatura bajo consideración, siendo el valor de la concentración en la solución sólida α en equilibrio con ζ $c_{\alpha\zeta} < c_{\alpha\beta}$ (Ref. 1, figura I-4).

Con respecto a ζ , la solución sólida α se ha tornado entonces sobresaturada, y esta fase intermedia podría precipitar.

Sin embargo, el proceso de nucleación para la fase ζ puede ser diferente del de nucleación clásico en una solución sólida homogénea α . Consideraremos un "núcleo" inicial como una delgada capa de la fase a formar.

Sean γ_1 , γ_2 y γ_3 las energías interfaciales por unidad de área de la interfase inicial y de las dos interfases creadas por la formación de una capa de espesor ξ de la nueva fase ζ respectivamente. El cambio en la energía libre de Gibbs del sistema por unidad de área estará dado por

$$\Delta G = \xi \Delta g_v + \Delta \gamma$$

con $\Delta \gamma = \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_1$, donde Δg_v es la "energía libre impulsora" (la energía libre de formación) para la transformación por unidad de volumen. El significado de esta cantidad se muestra en la figura I-4, donde Δg_v en el caso de la fase ζ está indicado como $\Delta g_{v\zeta}$:

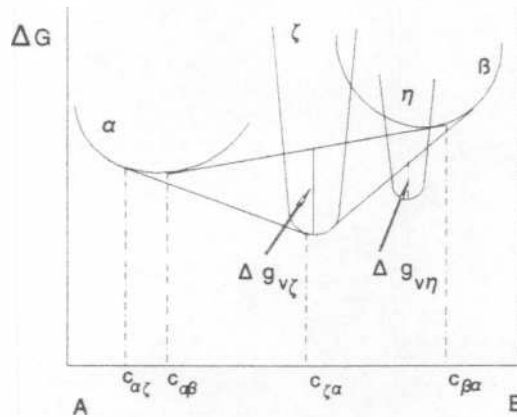


Figura I-4: Energía libre vs. composición para diferentes fases en el sistema A-B

Como $\Delta g_{v\zeta} < 0$, se tiene que

- Si $\Delta \gamma < 0$, ΔG es negativo y decrece continuamente a medida que ξ crece; no hay condición crítica para la nucleación.
- Si $\Delta \gamma > 0$, existe un espesor crítico $\xi^* = \Delta \gamma / |\Delta g_{v\zeta}|$, por debajo del cual $\Delta G > 0$. Si este espesor crítico es muy pequeño (del orden de la distancia interatómica), se está en la práctica en el caso anterior.
- Si, por el contrario, $\Delta \gamma > 0$ y ξ^* es mayor que la distancia interatómica (esto es, $|\Delta g_{v\zeta}|$ es bastante pequeño), todavía puede existir un proceso de nucleación para la nueva fase. Este podría ser un proceso heterogéneo, con los núcleos localizados en ciertos sitios de la interfase. A su vez, los diferentes volúmenes específicos de cada fase introducen un término extra, de energía mecánica, en la ecuación de balance para la energía libre de Gibbs. El signo de este término es opuesto al signo de $\Delta g_{v\zeta}$; en consecuencia hay un incremento en ξ^* y una tendencia aún mayor hacia un proceso controlado por la nucleación.

Estos problemas de nucleación pueden afectar el orden en el cual aparecen varias fases intermedias, y explican porqué las fases que predice el diagrama de equilibrio no siempre están presentes en una cupla difusional. Una vez que la fase ζ (que no requiere condiciones críticas para su nucleación) se forma, es posible que la "energía libre impulsora" $\Delta g_{v\eta}$ para la formación de la fase η se torne muy pequeña, como se aprecia en el ejemplo de la figura I-4. Este pequeño valor de energía libre significa un valor alto para ξ^* y eventualmente una dificultad para la nucleación de la fase η , que puede no aparecer, o aparecer sólo después que la temperatura es incrementada lo suficiente.

II. Crecimiento

Tres razones explican la complejidad de las cinéticas de crecimiento de fases intermedias en el tipo de sistema que se está considerando:

- 1) El crecimiento de una fase está gobernado por la difusión a través de esta fase y por las reacciones químicas en las dos interfases: estos tres procesos están en serie, a priori, sin importar cuál de los tres pueda constituir el proceso limitante.
- 2) El crecimiento de una fase depende igualmente de las velocidades de difusión en sus vecinas: las ecuaciones cinéticas estarán entonces acopladas.
- 3) Los dos componentes pueden tener difusividades no despreciables.

Sin dar una descripción matemática detallada, podemos escribir la siguiente ecuación para el espesor ξ de una fase intermedia AB que crece entre dos componentes puros A y B (Ref.1, figura I-5):

$$\frac{\xi^2}{2D'} + \frac{\xi}{K'} = t - t_0$$

(1)

en donde D' contiene al coeficiente de difusión de A en AB (que suponemos independiente de la composición y mucho mayor que el coeficiente de difusión de B en AB) y K' contiene

a la constante (función de la temperatura) de la reacción química



que se produce en la interfase AB/B. En D' y K' están incluidos, además, el volumen molar de AB por átomo de A y la diferencia de concentraciones ($c' - \langle c'' \rangle$) entre las interfases A/AB y AB/B ($\langle c'' \rangle$ es la concentración *de equilibrio* en la interfase AB/B, y c'' es la concentración fuera del equilibrio en dicha interfase). Otra hipótesis necesaria para el planteo de esta ecuación es que la reacción en la interfase A/AB no resulta un proceso limitante.

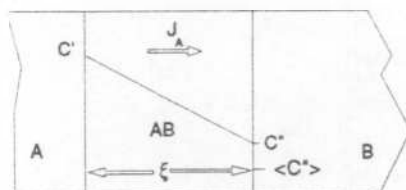


Figura I-5): Cupla difusional A-B y fase intermedia en crecimiento AB

Una cinética dominada por la reacción interfacial dependerá linealmente del tiempo, mientras que si el mecanismo limitante es la difusión, ella seguirá una ley parabólica, esto es, en $t^{1/2}$. En los casos intermedios, se observa en el transcurso del tiempo un régimen lineal seguido de un régimen parabólico.

Consideremos ahora las ecuaciones para el crecimiento de dos fases intermedias A_2B y AB . Para un sistema enteramente gobernado por la difusión, es (1)

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{D_1}{\xi_1} - \frac{D_2}{\xi_2} \quad (2)$$

$$\frac{d \xi_2}{dt} = 2 \frac{D'_2}{\xi_2} - \frac{D'_1}{\xi_1}$$

(3)

donde ξ_1 es el espesor de la fase A_2B y ξ_2 es el espesor de la fase AB . Un gráfico que representa ξ_2 vs. ξ_1 permite la discusión cualitativa de este sistema de ecuaciones (figura I-6 a))

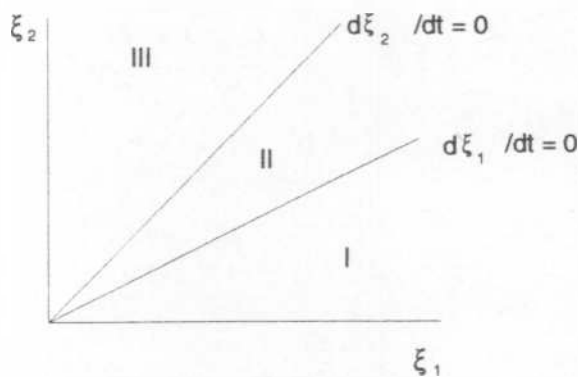


Figura I-6 a): Espesores de las fases en crecimiento

Se observan tres regímenes de crecimiento, limitados por las líneas que representan las siguientes ecuaciones:

$$d \xi_1 / dt = 0 \text{ (o bien } \xi_2 / \xi_1 = D'_2 / D'_1 \text{) } \text{ y}$$

$$d \xi_2 / dt = 0 \text{ (o bien } \xi_2 / \xi_1 = 2 D'_2 / D'_1 \text{)}$$

El crecimiento simultáneo de las dos fases sólo es posible en la región situada entre esas dos líneas. En las dos regiones restantes, una fase crece a expensas de la otra.

Debe notarse que, de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3), la velocidad de crecimiento debería diverger para espesores muy pequeños. En realidad, en ese caso, el crecimiento está regido por la reacción interfacial, y no por la difusión.

La introducción de las constantes K' correspondientes no modifica esencialmente el esquema mostrado en la figura I-6 a) ; simplemente desplaza el origen (Ref. 1, figura I-6 b)):

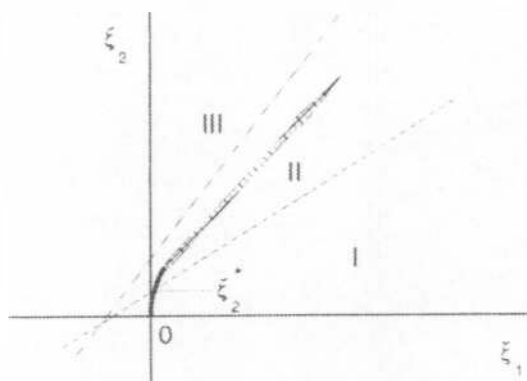


Figura I-6 b): Espesores de las fases en crecimiento cuando se consideran los procesos de reacción química

Si, por ejemplo, nos encontramos en el instante inicial en la región I, el compuesto 2 comienza a crecer; el compuesto 1 sólo comienza a desarrollarse cuando el compuesto 2 alcanza un espesor crítico ξ_2^* . Después de un transitorio las dos fases crecen simultáneamente de manera que el cociente de los incrementos de espesor permanece constante:

$$\Delta \xi_1 / \Delta \xi_2 = \text{cte } (D'_1 / D'_2) \propto (D_1 / D_2)$$

I.1.2. b) Caminos difusivos en sistemas ternarios

Otra consecuencia de la aparición de un grado de libertad extra en sistemas ternarios es que la relación entre la composición de las distintas fases en la zona de difusión y el diagrama de fases se torna mucho más complicada. En un trabajo clásico, Kirkaldy y Brown (2) formularon un número de reglas que relacionan la composición de la zona de difusión con el diagrama de fases, empleando para ello el concepto de **camino de difusión**: una línea en la isoterma ternaria que representa el lugar de las composiciones promedio en planos paralelos a la interfase original, a través de la zona de difusión. Sólo se darán algunos ejemplos relativos a las morfologías observables en un diagrama hipotético, pues la discusión completa de estas reglas excede en mucho el marco de este trabajo.

La primera aproximación surge del examen de la figura I-7 .

Un bloque de una aleación de composición X ha permanecido en contacto con un bloque del metal B, a la temperatura de la isoterma, hasta observar el desarrollo de las capas de difusión. Se asumirá que el camino de difusión es una recta que conecta las composiciones X y B. Se sabe que esta hipótesis es errónea, pero el objeto es brindar un ejemplo de la relación anotada. La línea XB cruza los campos α , $L+\alpha$, $L+\alpha+\beta$, $\alpha+\beta$ y β . Presumiblemente, la capa α varía en composición desde X hasta α_f y la capa β desde β_s hasta B. La fase α en el campo $L+\alpha$ debe entonces variar en composición desde α_f hasta α_c , y el líquido conjugado desde L_f hasta L_c , mientras que en la capa $\alpha+\beta$ α y β deben variar entre α_c , α_s y β_c , β_s respectivamente. La región $L+\alpha+\beta$ está representada en la muestra de difusión por la interfase entre las zonas $L+\alpha$ y $\alpha+\beta$.

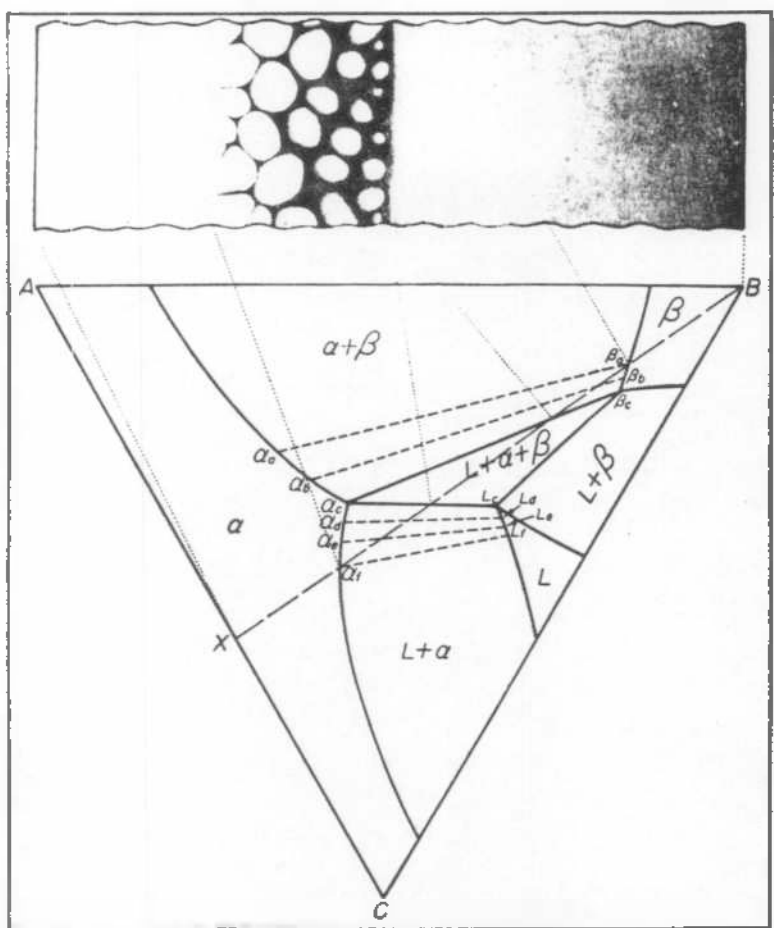


Figura I-7: Representación esquemática de la relación entre la estructura de una cupla de difusión ternaria y el diagrama de fases.

Este tipo de razonamiento puede ayudar a entender cualitativamente la naturaleza de las estructuras de difusión ternarias, pero no predice ni la secuencia ni las composiciones correctas de las distintas fases. En efecto, cuando las velocidades de difusión de los tres componentes difieren marcadamente, el camino de difusión se aparta radicalmente de la línea que une las composiciones iniciales. La principal condición de contorno es entonces la ley de conservación de la masa: no puede perderse ni crearse material. Esto fuerza al camino de difusión a cruzar al menos una vez esa línea, y significa también que los espesores de las capas de las distintas fases están interrelacionados.

1.2 El sistema Zr-Al₂O₃

1.2.1) El circonio

El circonio es un elemento de transición perteneciente al grupo IV A de la tabla periódica, junto con el titanio y el hafnio. Presenta una transformación alotrópica ($\alpha\text{Zr} \rightleftharpoons \beta\text{Zr}$) a 863 °C (3).

La fase estable a baja temperatura (αZr) posee una estructura hexagonal compacta (hcp) y la de alta temperatura (βZr), una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). El punto de fusión del circonio es 1855 °C (3).

1.2.2) La alúmina

El corindón o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es sólo una de las variedades polimórficas identificadas con la misma estequiometría. Su estructura cristalina está basada en un apilamiento hexagonal compacto de iones oxígeno, con iones aluminio en los dos tercios de los intersticios octaedrales. Este tipo de ocupación origina un patrón de iones Al en cada plano que es el mismo que presentan los átomos de carbono en las capas del grafito, esto es, anillos hexagonales con los centros vacíos (4).

Desde el punto de vista del enlace atómico, la alúmina es un cristal iónico, y presenta por ello baja conductividad electrónica a temperaturas bajas pero buena conductividad iónica a temperaturas altas (5). El punto de fusión de la alúmina es 2054 °C (3).

1.3 Diagramas de equilibrio asociados al sistema Zr-Al₂O₃

1.3.1) Sistema binario Zr-Al

La revisión más completa del diagrama de equilibrio Zr-Al (figura 1-8) ha sido realizada por Peruzzi, Abriata y Murray (6), quienes proponen, en base a la evaluación de la

información experimental disponible, las siguientes regiones:

- 1) El líquido
- 2) La solución sólida terminal bcc β -Zr, en la que el Al tiene una solubilidad máxima de 26 % at. a 1350 °C
- 3) La solución sólida terminal hcp α -Zr, que muestra una solubilidad máxima del 10.5% at. Al a 940 °C
- 4) El compuesto intermedio Zr_3Al con estructura cúbica tipo Cu_3Au , estable hasta la temperatura peritética de 988 °C
- 5) El compuesto intermedio Zr_2Al con estructura hexagonal tipo Ni_2In , estable hasta la temperatura peritética de 1250 °C
- 6) El compuesto tetragonal Zr_5Al_3 , isoestructural con W_5Si_3 , estable en el rango de temperatura desde ~1000 a 1400 °C, a la que descompone peritéticamente
- 7) El compuesto tetragonal Zr_3Al_2 , estable hasta la temperatura peritética de 1480 °C
- 8) El compuesto hexagonal Zr_4Al_3 , estable hasta la temperatura peritectoide de ~1030 °C
- 9) El compuesto hexagonal Zr_5Al_4 , tipo Ti_5Ga_4 , estable desde ~1000 °C hasta 1550 °C temperatura a la que funde congruentemente
- 10) El compuesto intermedio $ZrAl$, con estructura ortorrómbica tipo BCr , estable hasta la temperatura peritectoide de 1275 °C
- 11) El compuesto ortorrómbico Zr_2Al_3 , que se descompone peritéticamente a 1590 °C
- 12) El compuesto intermedio $ZrAl_2$, hexagonal tipo $MgZn_2$, estable hasta la temperatura de fusión congruente de 1660 °C
- 13) El compuesto tetragonal $ZrAl_3$, que funde congruentemente a 1580 °C
- 14) La solución sólida terminal fcc (Al), con una solubilidad máxima de 0.083%at. Zr a la temperatura peritética de 660.8 °C

El diagrama fue posteriormente actualizado por Okamoto (7).

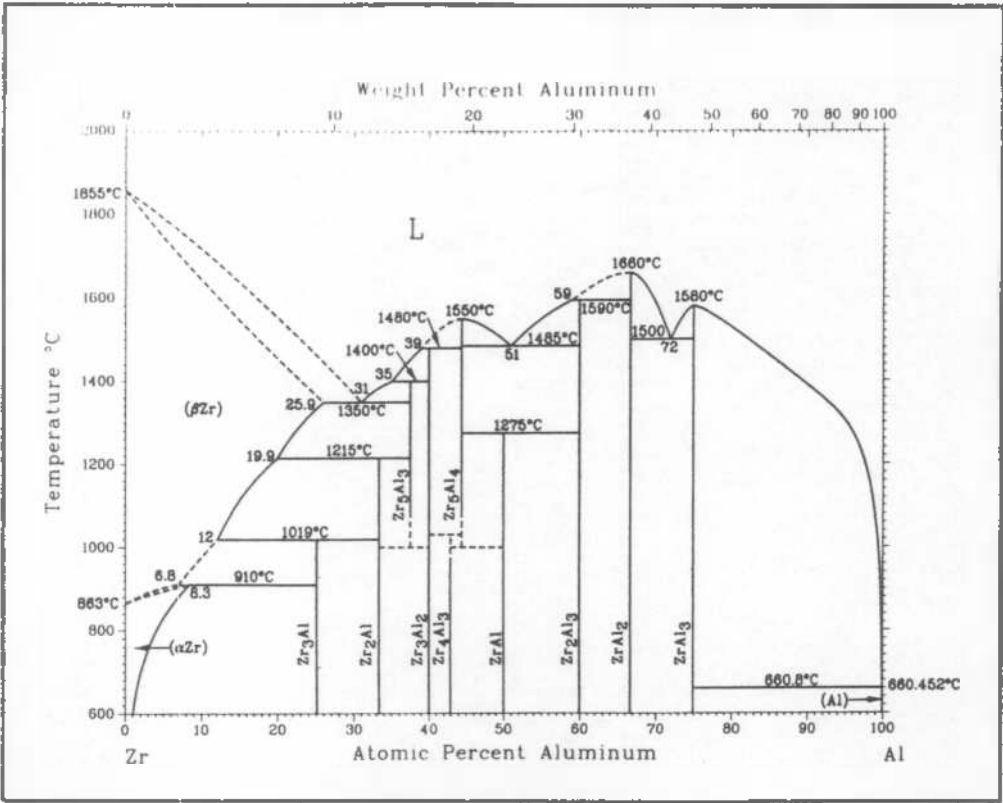


Figura I-8: Diagrama de equilibrio Zr-Al (7)

Los rangos de homogeneidad son bastante restringidos para todas las fases intermedias, y las composiciones reales corresponden en forma muy próxima a lo que indican sus respectivas fórmulas químicas.

Un comentario particular merece el compuesto intermedio Zr_5Al_3 , formado a través de la reacción peritética $L + Zr_3Al_2 = Zr_5Al_3$ a 1395 °C. McPherson (8) y Potzschke (9) confirmaron que esta fase se vuelve metaestable a bajas temperaturas a causa de la reacción eutectoidea $Zr_5Al_3 = Zr_2Al + Zr_3Al_2$ a 1000 °C.

Asimismo, existe una discrepancia concerniente a la estructura cristalina del Zr_5Al_3 . Wilson (10) sugirió una estructura hexagonal tipo Mn_5Si_3 para este compuesto. Edshammar (11) y Potzschke (9) coincidieron en atribuir la estructura tetragonal al mismo, y probaron que la contaminación con impurezas intersticiales (O por ejemplo) estabiliza la estructura hexagonal. Más recientemente, Schuster (12) confirmó la estructura tetragonal para la fase a temperaturas mayores a 800 °C pero propuso la estructura hexagonal para temperaturas

menores. La estructura hexagonal tipo Mn_5Si_3 sería, entonces, una forma metaestable de baja temperatura del compuesto Zr_3Al_3 . Por su parte Clark (13) logró establecer la dependencia de los parámetros de red del Zr_3Al_3 con la contaminación de oxígeno. Finalmente, cabe agregar que es ésta la única fase sobre la que se dispone de información en cuanto a la capacidad de disolver ese elemento.

I.3.2) Sistema binario Zr-O

Los primeros trabajos sobre este sistema datan del año 1954. En 1986, Abriata, Garcés y Versaci (14) revisaron la bibliografía existente sobre el tema y propusieron el siguiente diagrama para una presión de 1 bar (figura I-9):

- 1) El líquido
- 2) La solución sólida terminal bcc β -Zr. La solubilidad máxima de O en esta fase es 10.5% at. a la temperatura de la reacción peritética $L + \alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \beta\text{-Zr}$ (1970 °C)
- 3) La solución sólida terminal hcp α -Zr. La solubilidad máxima del O en esta fase es 35% at. a 2065 °C. Posee un punto de fusión congruente en el 25%at. O a 2130 °C. A bajas temperaturas presenta estructuras ordenadas, α' -Zr y α'' -Zr.

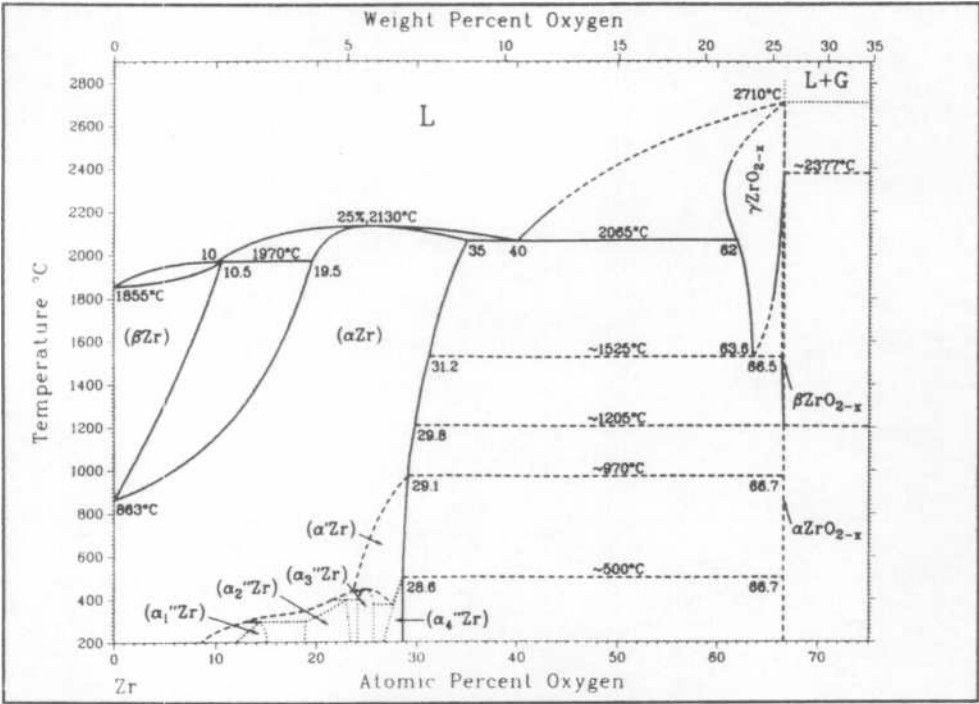


Figura I-9: Diagrama de equilibrio Zr-O

- 4) El compuesto no estequiométrico ZrO_{2-x} , donde $0 \leq x \leq 0.44$. Este compuesto existe en tres formas cristalográficas: (i) la estructura monoclínica de baja temperatura, denotada $\alpha\text{-ZrO}_{2-x}$; (ii) la estructura tetragonal, correspondiente a temperaturas intermedias, $\beta\text{-ZrO}_{2-x}$, y (iii) la estructura cúbica de alta temperatura tipo CaF_2 , llamada $\gamma\text{-ZrO}_2$, que funde congruentemente a $x = 0$ y 2710°C .
- 5) El gas. Dentro del rango de temperaturas de la figura I-9, este consiste prácticamente en O puro.

I.3.3) Antecedentes en el estudio de la combinación Zr-Al₂O₃ y diagrama ternario Zr-Al-O

La revisión bibliográfica llevada a cabo arrojó como resultado la existencia de esencialmente dos trabajos vinculados al sistema que nos ocupa.

En el primero de ellos (subdividido en tres partes), Gukelberger y Steeb (15-17) estudiaron sucesivamente y por medio de cuplas difusionales, la interacción entre Zr y aleaciones de Zr-Al, entre Zr y Al₂O₃ y entre aleaciones de Zr-Al y Al₂O₃ o ZrO₂ en el rango de temperaturas comprendido entre 1000 y 1300 °C. Las técnicas que emplearon fueron metalografía, difracción de rayos X y, principalmente, microanálisis. Los resultados más importantes referidos a la combinación Zr-Al₂O₃ pueden resumirse en lo siguiente:

a) El Zr descompone a la Al₂O₃ y se forma una zona de difusión-reacción entre ambos materiales. De acuerdo con las medidas de estos autores en la misma se forman fases que no contienen, con una excepción, Al y O en forma conjunta. De esta observación concluyen que ambas especies migran por separado, siendo el O la que difunde más rápidamente.

b) La zona de reacción incluye capas mono y bifásicas. En dichas capas midieron composiciones correspondientes a varios compuestos intermetálicos Zr-Al, óxido de Zr (ZrO₂), y dos soluciones sólidas. Una de ellas tiene estructura β a alta temperatura y disuelve Al y una pequeña cantidad de O. La otra posee estructura α y disuelve sólo O.

c) La zona de reacción completa crece en forma parabólica a 1130 °C, 1200 °C y 1300 °C. A 1000 °C, en lapsos cortos de recocido crece más lentamente que en tiempos más prolongados. Esto se debe al comportamiento de la zona de solución sólida α, que es dominante a esa temperatura. Los autores atribuyen la etapa de crecimiento lento (tiempos cortos de tratamiento) a que los contenidos de O disuelto en la capa α-Zr no alcanzan el valor de saturación correspondiente al borde de fase α/α+β (ver figura I-9). El crecimiento rápido (para tiempos mayores) se produciría una vez que la concentración llega a dicho valor.

A temperaturas superiores las capas restantes demuestran tener un crecimiento considerablemente mayor y toman irrelevante este efecto. El crecimiento de dichas capas en la zona de reacción (incluyendo las bifásicas) sigue también una ley parabólica cuando se las

considera en forma individual.

d) La formación y crecimiento de las distintas capas en la zona de reacción no muestra cambios si se utiliza alúmina monocristalina en lugar de alúmina sinterizada. Esto permite excluir la difusión en borde de grano y la superficial en ese material.

Como una de las conclusiones de su trabajo, los autores formulan dos cortes isotérmicos en el sistema ternario Zr-Al-O (ver figura I-10).

El segundo informe es debido a Hofmann, Markiewicz y Spino (18), quienes analizaron las interacciones químicas entre la Al_2O_3 y el Zircaloy-4 hasta 1500°C . Según estos autores, dichas interacciones pueden ser descritas por leyes de cinética tipo parabólica, siendo la difusión de oxígeno en el Zircaloy el paso que controla aquella cinética. La secuencia de fases observada hasta 1400°C en su trabajo es parecida a la anteriormente citada (15-17).

Los autores describen una extendida fase que llaman eutéctica Zr-Al ($\sim 23\text{-}36\%\text{at. Al}$), que contiene algo de oxígeno y con apariencia estructural β -templada, aún a 1200°C . Para explicar la aparente contradicción con el diagrama binario Zr-Al, que sitúa la temperatura eutéctica (para el rango de concentraciones analizado) en 1350°C , sugieren que la presencia del Sn podría hacer descender ese valor (si bien el contenido promedio que encuentran en la fase en cuestión es de $\sim 0.8\%$ atómico).

Con respecto al diagrama ternario Zr-Al-O, en la figura I-10 se presentan los dos cortes isotérmicos propuestos en la referencia (17).

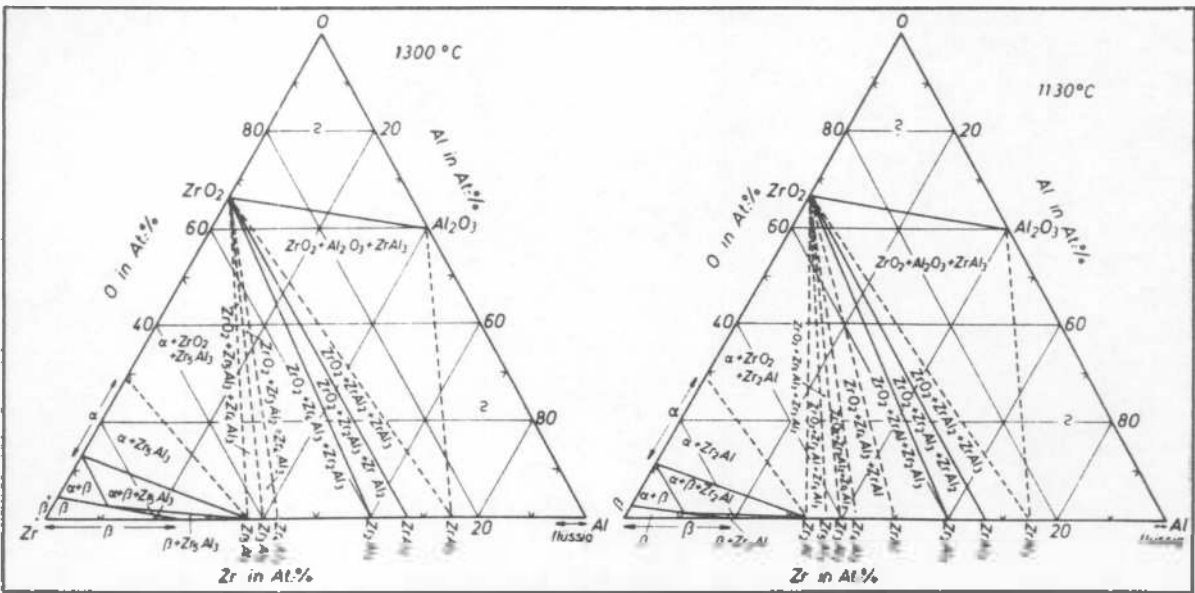


Figura I-10: Cortes isotérmicos propuestos por Gukelberger y Steeb (17)

Los puntos principales a señalar en ellos son:

- i) No existen compuestos ternarios en este sistema. Ello está en acuerdo con la información disponible sobre el diagrama ZrO₂-Al₂O₃, esto es, un sistema eutéctico simple con muy limitada solubilidad mutua (19).
- ii) Con trazo continuo los autores indicaron las líneas conodales correspondientes a equilibrios bifásicos que pudieron ser observados experimentalmente. Con trazo discontinuo, las conodales correspondientes a equilibrios bifásicos probables.
- iii) La única región que admite un rango de solubilidad ternaria es la solución sólida B.

I.4 Diagramas de equilibrio asociados al sistema $\text{Zr}(20\% \text{ Nb})\text{-Al}_2\text{O}_3$

En principio, se debe considerar un sistema cuaternario Zr-Nb-Al-O. Los antecedentes existentes en el sistema ternario Zr-Al-O han sido tratados en la sección anterior. En esta sección se introducen los diagramas de equilibrio Zr-Nb-Al y Zr-Nb-O.

I.4.1 El niobio

El niobio es un elemento de transición perteneciente al grupo V B de la tabla periódica. Presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y funde a 2473°C (3).

I.4.2 Sistema Zr-Nb

La revisión del diagrama de equilibrio Zr-Nb fue efectuada por Abriata y Bolcich (20). Las fases de equilibrio son (figura I-11):

- a) Una fase β (bcc). A temperatura suficientemente alta se extiende desde el 0 al 100% at. de Nb; a temperaturas menores exhibe un punto crítico con un gap de miscibilidad (βZr) + (βNb).
- b) Una reacción monotectoidea (βZr) = (αZr) + (βNb) resulta en la coexistencia de las fases Zr (hcp) y Nb (bcc) hasta temperaturas bajas.

En el estado líquido hay miscibilidad completa, y la fase β funde congruentemente en un punto mínimo.

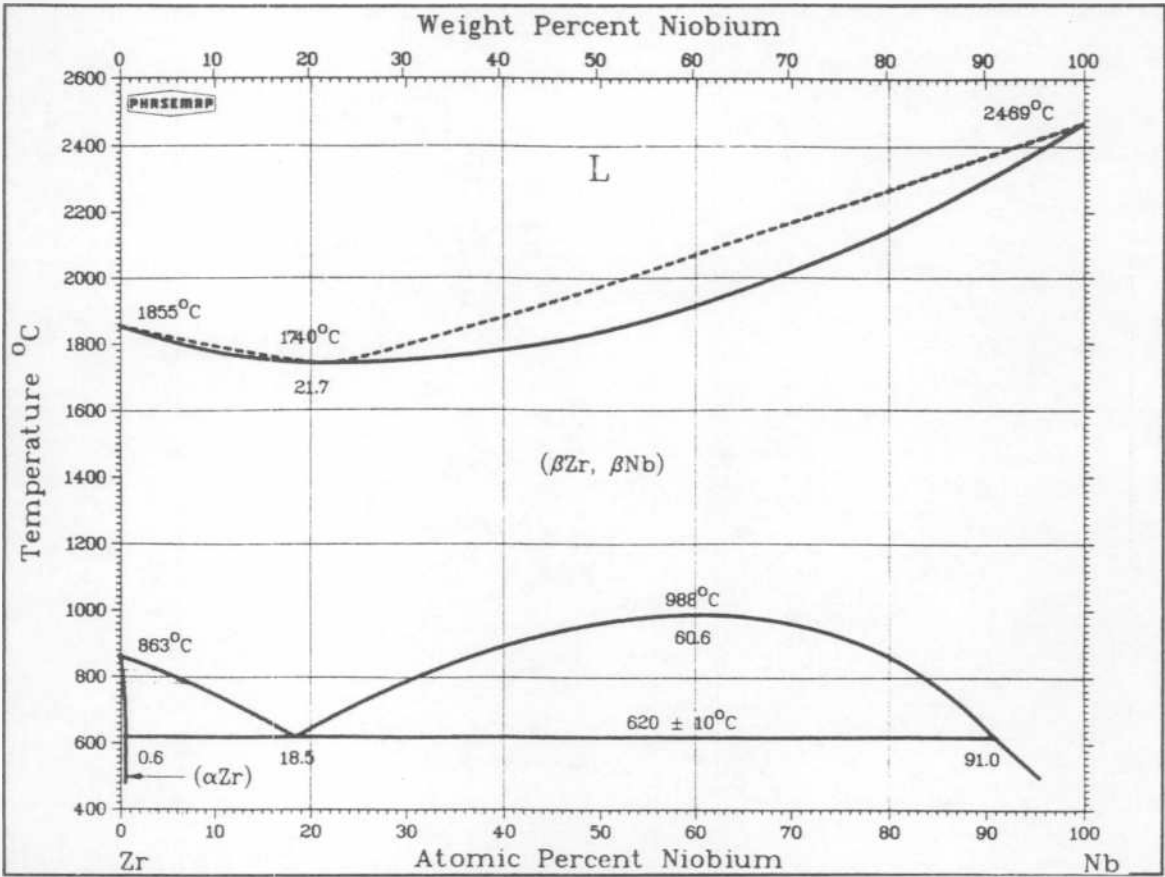


Figura I-11: Diagrama de equilibrio Zr-Nb (20)

1.4.3. Sistema Zr-Nb-Al

El corte isotérmico más completo encontrado en la revisión efectuada se debe a Hansen y Raman (21), quienes identificaron mediante la técnica de difracción de rayos X distintas fases ternarias, relacionando algunas de ellas con extensiones de fases binarias existentes en el diagrama Zr-Al. Precisamente estas extensiones son las que ofrecen mayor interés para este trabajo, si bien es necesario aclarar que estos investigadores trabajaron a la temperatura de 925 °C.

En el diagrama que sigue, los números indican una clave para identificar la composición de las diferentes aleaciones preparadas por los autores; los triángulos

corresponden a campos trifásicos, los círculos vacíos a campos bifásicos y los círculos llenos a campos monofásicos.

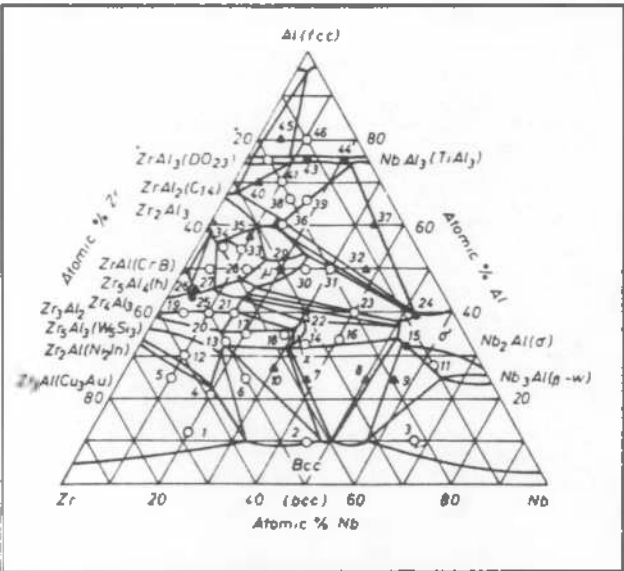


Figura I-12: Corte isotérmico a 925 °C
propuesto por Hansen y Raman (21)

- Interesa destacar algunos de los resultados obtenidos en el trabajo de referencia:
- 1) Las fases binarias del sistema Zr-Al, Zr_4Al_3 , Zr_5Al_3 (W_5Si_3) y Zr_2Al (Ni_2In) tienen una extensión considerable dentro del sistema ternario. Los compuestos Zr_5Al_3 y Zr_4Al_3 disuelven un máximo del 16% at. de Nb. El campo de fase del Zr_2Al se extendió tentativamente hasta la composición $Zr_{58}Nb_{19}Al_{23}$.
 - 2) Las fases $ZrAl$, Zr_3Al_2 y Zr_3Al probablemente disuelven muy pequeñas cantidades de Nb.
 - 3) La solución sólida (Zr, Nb) (bcc) probablemente disuelve alrededor del 10% at. Al y se presenta en equilibrio con las fases Zr_3Al , Zr_2Al (Nb), $Zr(Nb)_3Al_3$, X, σ y $Nb(Zr)_3Al$.

I.4.4. Sistema Zr-Nb-O

Este diagrama ha sido revisado por M.K. Asundi y colaboradores (22), quienes, en base a la evaluación de los trabajos existentes propusieron los siguientes cortes isotérmicos para las temperaturas de 1000 °C y 1500 °C:

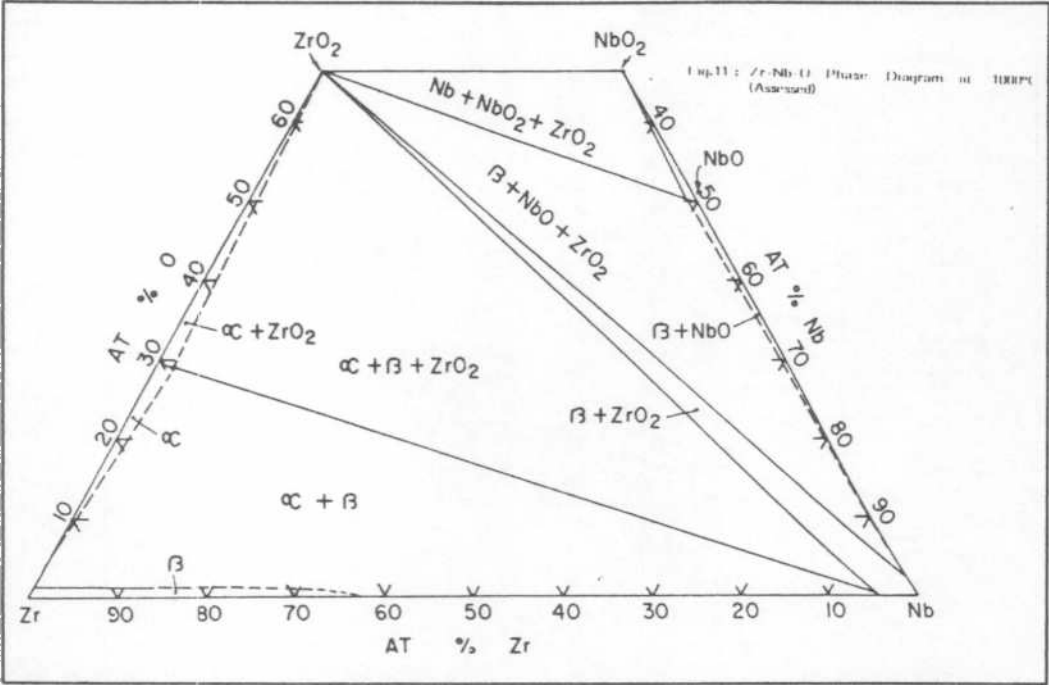


Figura I-13: Corte isotérmico a 1000 °C propuesto por Asundi y col. (22)

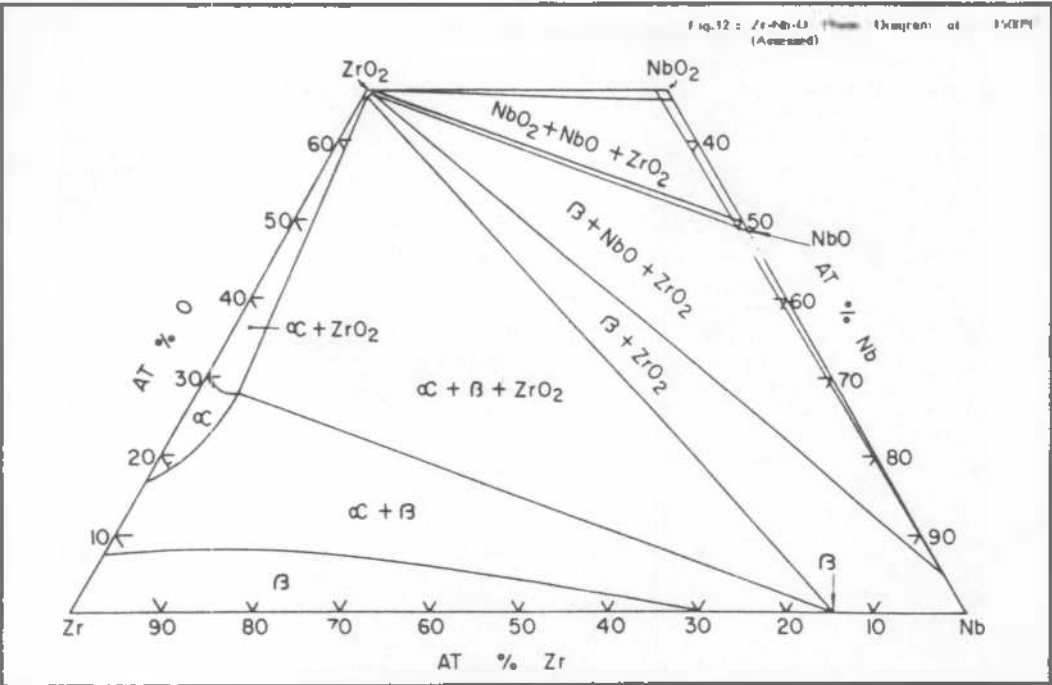


Figura I-14: Corte isotérmico a 1500 °C propuesto por Asundi y col. (22)

La propuesta de los autores implica la existencia de un amplio campo bifásico $\alpha + \beta$ para todas las temperaturas comprendidas entre 1000 °C y 1500 °C.

Capítulo II: Trabajo experimental

II.1) Procedimiento experimental

Los materiales de partida usados fueron circonio de pureza nuclear y alúmina sinterizada ALUSIK-99ZA, provista por Schunk Ingenieur Keramik, en el estado en que se la recibió.

Antes de cada tratamiento térmico las placas de metal fueron decapadas con una solución de $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ en las proporciones 50:45:5 y la totalidad de los elementos constitutivos del par desengrasados con éter dietílico caliente. En la tabla II-1 se muestran las características de estos materiales.

Material	Condición inicial	Pureza(%)	Principales impurezas
Zr	Laminado en fleje	99.8	O(1110 ppm máx.); Fe (562ppm máx.)
Zr20%Nb	Laminado en fleje	99.8	O (~1000 ppm máx.)
Al_2O_3	Sinterizada	99.7	OCa + OMg + OSi (0.3%)

Tabla II-1: Materiales de partida utilizados

Los pares metal-cerámico fueron preparados en una geometría plana y configuración tipo "sandwich" cerámico-metal-cerámico. Se utilizaron bloques de alúmina de 10 x 10 x 4 mm y placas de Zr laminado de 10 x 10 x 1 mm, aproximadamente. Se aplicó presión sobre estos pares mediante un mecanismo elemental (dos placas de tantalio o acero inoxidable sujetadas por dos tornillos pasantes). A su vez se colocaron placas separadoras de alúmina entre las superficies metálicas de la prensa y las del par a tratar. Este mecanismo, sin embargo, posee la desventaja de no proveer presiones medibles.

Los dispositivos así formados fueron envueltos en hojas de Ta y encapsulados en vidrio de sílice. Las cápsulas fueron evacuadas hasta una presión del orden de 10^{-6} Torr, purgadas con argón de alta pureza y finalmente selladas bajo una presión de ese gas tal que se obtuviera un valor ligeramente superior a 760 Torr a la temperatura del experimento. En

ocasiones se llevó a cabo el ensayo directamente en vacío mejor que 10^{-6} Torr, mediante el uso de un equipo convencional de alto vacío Veeco VS-9.

Los tratamientos térmicos fueron efectuados en hornos de tubo, con bobinado de alambre de Khantal para las experiencias de hasta 1100°C y con elementos calefactores de Globar para las experiencias de 1200°C . La temperatura fue medida y controlada con termocuplas de Pt-Pt10%Rh. Los reguladores de temperatura utilizados fueron de tipo proporcional y on-off. Las velocidades de subida y bajada utilizadas oscilaron entre 5 y $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, excepto en las experiencias a 1200°C , en que se eligió extraer la cápsula del horno y enfriarla al aire.

Después de los tratamientos térmicos las muestras exhibieron distintos comportamientos con respecto al punto de la adhesión. Aquellas en que hubo un desprendimiento de una o las dos placas cerámicas sirvieron para practicar difracción de rayos X sobre las superficies expuestas. En la figura II-1 se muestra el aspecto típico de estas superficies.



Figura II-1: Superficies metálica y cerámica luego de un tratamiento térmico

Después de estos análisis, fueron incluidas y pulidas (al igual que el resto) en la forma de secciones transversales para su examen por microscopía óptica y electrónica de barrido y microanálisis. La tabla II- 2 resume las experiencias realizadas.

Tabla II-2: Materiales y tratamientos térmicos efectuados

Material	Tiempo	Temperatura	Atmósfera	Adhesión
Al ₂ O ₃ /Zr	1 h	1030 °C	Argón	Ninguna
Al ₂ O ₃ /Zr	1 h	1050 °C	Vacio	Ninguna
Al ₂ O ₃ /Zr	42 h	1030 °C	Argón	Parcial
Al ₂ O ₃ /Zr	428 h	1050 °C	Argón	Total
Al ₂ O ₃ /Zr	4 h	1200 °C	Argón	Total
Al ₂ O ₃ /Zr(20%Nb)	4 h	1200 °C	Argón	Parcial

II.2) Técnicas de análisis

II.2.1) Metalografía y microscopía óptica y electrónica de barrido

Como se mencionó, secciones transversales de los pares formados (desprendidos o no) fueron logradas incluyendo las placas metálica y cerámica en una resina endurecible de fraguado lento. La inclusión se realizó siempre en vacío, con el fin de que la resina pudiera penetrar en los poros, fisuras o cavidades formadas durante el tratamiento térmico, protegiendo así la zona reaccionada durante el proceso de desbaste. Después del fraguado algunas muestras fueron cortadas con un disco de diamante, siempre en forma perpendicular a la interfase metal-cerámico, para poder asegurar el estudio del fenómeno en el interior del material y no sólo en el borde del mismo.

El pulido se realizó exclusivamente con pasta de diamante de 30, 15, 6, 3 y 1 µm de tamaño de grano, para tratar de minimizar la formación de escalones debidos a las diferentes

El pulido se realizó exclusivamente con pasta de diamante de 30, 15, 6, 3 y 1 μm de tamaño de grano, para tratar de minimizar la formación de escalones debidos a las diferentes durezas de las partes metálicas y cerámicas. Este requisito es fundamental para la obtención de buenos resultados en las medidas de composición con microsonda electrónica.

En muchos casos el procedimiento anterior permitió el revelado tenue de la microestructura formada; sin embargo los detalles de la misma sólo pueden apreciarse mediante el ataque químico. Este se realizó con dos soluciones diferentes:

Reactivo 1) H_2O (12,5 ml), H_2O_2 100 vol. (12,5 ml), HNO_3 (25 ml) y HF (< 1ml)

Reactivo 2) H_2O (25 ml), HNO_3 (22,5 ml), HF (2,5ml)

ambas aplicadas por frotamiento con un isopo de algodón.

Cabe acotar que no se logró un ataque que revelara satisfactoriamente la zona reaccionada y la no reaccionada **al mismo tiempo**, debiéndose recurrir a revelados parciales. Sin embargo, estos revelados resultaron representativos y reproducibles.

Para el estudio de las muestras se empleó un banco metalográfico, Reichert-MEV, con iluminador adecuado para trabajar con luz polarizada, fuente de mercurio y facilidad para tomar fotografías sobre placas planas.

Las muestras también fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido Phillips PSEM-500; debiendo ser recubiertas con una película de oro o grafito para hacer conductoras las partes cerámicas.

II.2.2) Difracción de rayos X

Los estudios se llevaron a cabo en un difractómetro automático marca Phillips, modelo PW3710, utilizando radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ y $\text{CuK}_{\alpha 2}$ con monocromador. Se tomaron picos ubicados entre 10 y 120 $^\circ(2\theta)$ en pasos de 0.02 $^\circ$. Sólo se practicó difracción sobre superficies planas.

La identificación de fases se realizó tanto utilizando las rutinas de comparación de picos disponibles en el equipo como por inspección de los picos experimentales y cotejado con la información existente sobre el sistema Zr-Al-O. Este último procedimiento se adoptó en los casos en que el primer método arrojaba resultados inciertos.

II.2.3) Microanálisis cuali y cuantitativo

Se llevó a cabo en un equipo CAMECA-SX50, operando normalmente a una tensión de aceleración de 20 kV y con una corriente de haz de 10 o 20 nA. En este caso se eligió depositar la película conductora a partir de grafito, para obtener imágenes de electrones retrodifundidos con mejor definición. Las radiaciones utilizadas fueron O $K\alpha$, Al $K\alpha$, Zr $L\alpha$ y Nb $L\alpha$; los patrones fueron Zr y Nb puros y Al_2O_3 para el Al y el O.

Se realizaron perfiles cuali y cuantitativos de concentración de los elementos del sistema estudiado en cada caso, en regiones de interés. Las intensidades obtenidas para el caso del análisis cuantitativo fueron corregidas por tiempo muerto y fondo, aplicándose además la corrección ZAF por medio del software incluido en el equipo.

Debe destacarse que la medición cuantitativa del O presenta, además de las dificultades intrínsecas relativas a los elementos livianos en este tipo de técnicas, un problema adicional, esto es, la superposición (dentro de la resolución del espectrómetro utilizado para la medición del elemento liviano) de los picos Al K_β de orden 3 y Zr $L_{\alpha 1}$ de orden 4 con el pico O $K\alpha$. Ello obligó a trabajar en varias modalidades para estimar valores razonables.

En el **modo integral**, toda la radiación emitida es colectada por los diferentes espectrómetros y analizada de acuerdo con las condiciones y patrones establecidos, siempre en longitud de onda. En particular, en nuestros sistemas esto significa la medición de contenidos de O con errores por exceso en regiones que contienen Al.

En el **modo diferencial**, la radiación es además discriminada en energía, lo que permite en primera instancia filtrar y, por lo tanto, separar picos superpuestos. Sin embargo, presenta la desventaja de proporcionar bajas relaciones pico-fondo, lo que puede impedir la detección del elemento analizado si su concentración es baja. En la práctica, esto significó el

Capítulo II: Trabajo Experimental

establecimiento de un umbral para los contenidos de O medibles.

En las **determinaciones por diferencia**, sólo se mide la radiación de los elementos Zr y Al y se obtiene la concentración de O por diferencia con respecto al 100% de concentración. Este método traslada cualquier error en la concentración medida de Zr y Al a la concentración determinada de O, por lo que los resultados obtenidos deben ser evaluados cuidadosamente. En nuestro caso se encontró que esta modalidad introducía errores de hasta un 10% at. en la concentración de O.

Capítulo III: Resultados

III.1) Difracción de rayos X

Como se expresó en el capítulo 2, la identificación de fases se realizó irradiando las superficies expuestas de pares en los que no se logró adhesión. La asignación de picos resultó especialmente difícil debido a la gran cantidad de fases presentes en el sistema Zr-Al-O. Sólo en el diagrama binario Zr-Al aparecen 9 compuestos intermetálicos y existe además una gran cantidad de variedades alotrópicas de los óxidos Al_2O_3 y ZrO_2 . Esta profusión de fases da como resultado regiones angulares con considerable superposición de picos, especialmente a alto ángulo. Como ejemplo, en la tabla III-1 se presentan algunas de esas regiones. Las coincidencias abarcan fases producto entre sí o bien fases producto con fases de partida.

Tabla III-1: Algunas regiones angulares con superposición de picos, en términos de espaciado interplanar.

d	Intensidad	Compuesto	d	Intensidad	Compuesto
2.7199	80	ZrAl	2.57	100	Zr_3Al_2
2.7179	50	Zr_2Al_3	2.408	100	Zr_3Al_2
2.714	75	Zr_4Al_3	2.4051	100	Zr_2Al_3
2.685	60	Zr_3Al_2	1.9709	2	Zr_2Al_3
2.679	70	Zr_5Al_3	1.966	10	Zr_3Al_3
2.675	100	Zr_2Al	1.966	10	ZrAl_2
2.574	13	ZrO_2 (t)	1.964	2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
2.573	32	Zr	1.9611	6	Zr_2Al_3

Tampoco resulta sencillo trabajar con las intensidades, puesto que se trata de muestras polifásicas y muy posiblemente texturadas (por ejemplo, el metal de partida presenta textura por estar laminado; además pueden producirse texturas durante el crecimiento de capas por difusión(23)). Como resultado, la intensidades relativas medidas en cada fase

Capítulo III: Resultados

pueden no estar de acuerdo con las intensidades relativas correspondientes a la fase pura.

Tabla III-2: Espaciados interplanares e intensidades experimentales para el metal (Zr) de partida (fleje laminado) y valores aceptados (P.D.F.- orientación al azar)

d (Zr- P.D.F. ¹)	I (P.D.F.)	d (Zr-exp)	I (exp)	Dif. d	I/exp	hkl
2.798	33	2.7689	1.3	0.0291	25.38	100
2.573	32	2.5546	100	0.0184	0.32	002
2.459	100	2.4404	19.8	0.0186	5.05	101
1.894	17	1.8859	12.2	0.0081	1.39	102
1.616	17	1.6088	0.8	0.0072	21.25	110
1.463	18	1.4592	22.6	0.0038	0.796	103
1.399	3	1.3935	0.3	0.0055	10	200
1.368	18	1.3649	2.7	0.0031	6.66	112
1.35	12	1.3467	0.4	0.0033	30	201
1.287	4	1.2842	8.8	0.0028	0.45	004
1.229	4	1.2259	0.6	0.0031	6.66	202
1.168	3	1.1674	2.3	0.0006	1.30	104
1.084	4	1.0833	1.2	0.0007	3.33	203
1.036	6	1.0351	1.1	0.0009	5.45	211
1.006	3	1.0052	3.4	0.0008	0.88	114
0.9783	2	0.9777	0.6	0.0006	3.33	212
0.966	4	0.9652	7.4	0.0008	0.54	105
0.9474	2	0.9464	0.9	0.001	2.22	204
0.9327	3	0.9315	0.1	0.0012	30	300

De los resultados mostrados en la tabla III-2 es posible evaluar la textura mencionada en el caso del Zr de partida utilizado en las experiencias.

El error en la posición angular de un pico disminuye con el ángulo (es decir, cabe esperar que las posiciones angulares y espaciados interplanares medidos tengan mejor

¹P.D.F: Powder Diffraction File, archivo de fases inorgánicas

coincidencia con los valores aceptados para las diferentes fases en las regiones de alto ángulo que en las regiones de bajo ángulo). Por esta razón se debe estimar el error en las cantidades medidas para cada región por separado; la magnitud del mismo influye en la asignación de un pico determinado a una u otra fase cuando se presentan las mencionadas superposiciones.

El único caso en que puede realizarse una asignación algo más confiable se produce cuando se consideran los picos que resultan de eliminar el sustrato, esto es, los picos no asignables al Zr o a la alúmina. Así, en los difractogramas realizados sobre las superficies cerámicas de las distintas muestras se identificaron sin ambigüedad algunos picos correspondientes al óxido de circonio (ZrO_2) en su variedad monoclinica, registrándose además el siguiente comportamiento en cuanto a su intensidad (ver Tabla III-3):

Tabla III-3: Intensidades relativas de picos de ZrO_2 , no superpuestos con picos de Zr ni Al_2O_3 , para distintas muestras (superficie irradiada: cerámico)²

Pico ZrO_2 (espaciado interplanar)	Intensidad ZrO_2 puro	Intensidad 1050 °C, 1 hora, vacío	Intensidad 1030 °C, 1 hora, argón	Intensidad 1030 °C, 42 horas , argón (Metal)	Intensidad 1030 °C, 42 horas, argón
3.6941	18	1.2	1.7	13.2	0.7
3.1618	100	5.9	7.6	100	5.8
2.839	64	3.2	4.7	63.2	2.7
2.621	22	3.2	4.5	31.2	1.9

Puede verse que las intensidades relativas crecen con el tiempo a 1030 °C hasta tiempos de tratamiento medios (~40 hs.). Esto se corresponde con las observaciones metalográficas efectuadas; esto es, la capa de ZrO_2 crece con el tiempo en ese rango de tiempos. Cabe destacar que éste es el único caso en que la información obtenida de los difractogramas permitió establecer una comparación de tal naturaleza. Como ejemplo, se

²Se agregan los resultados correspondientes al metal a 1030 °C con fines comparativos

presenta el difractograma para la muestra tratada a 1050 °C, 1 hora en vacío en la figura III-1 a).

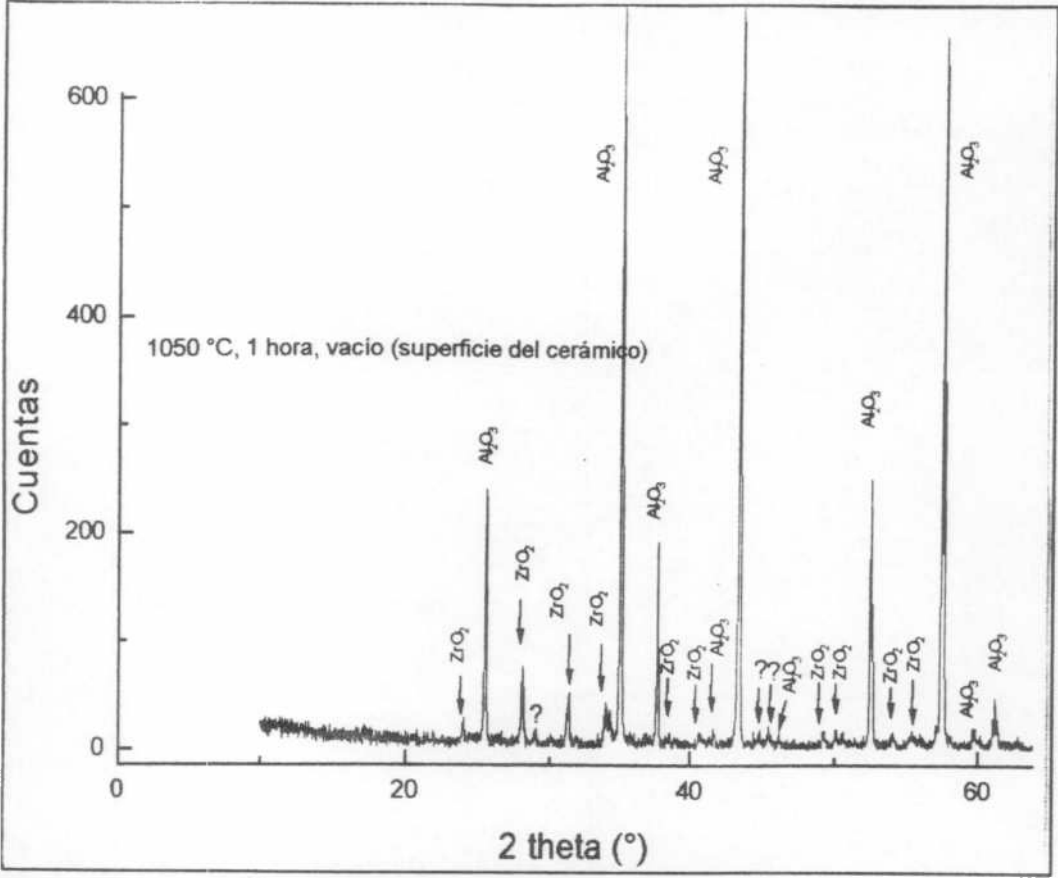


Figura III-1 a): Difractograma sobre superficie cerámica

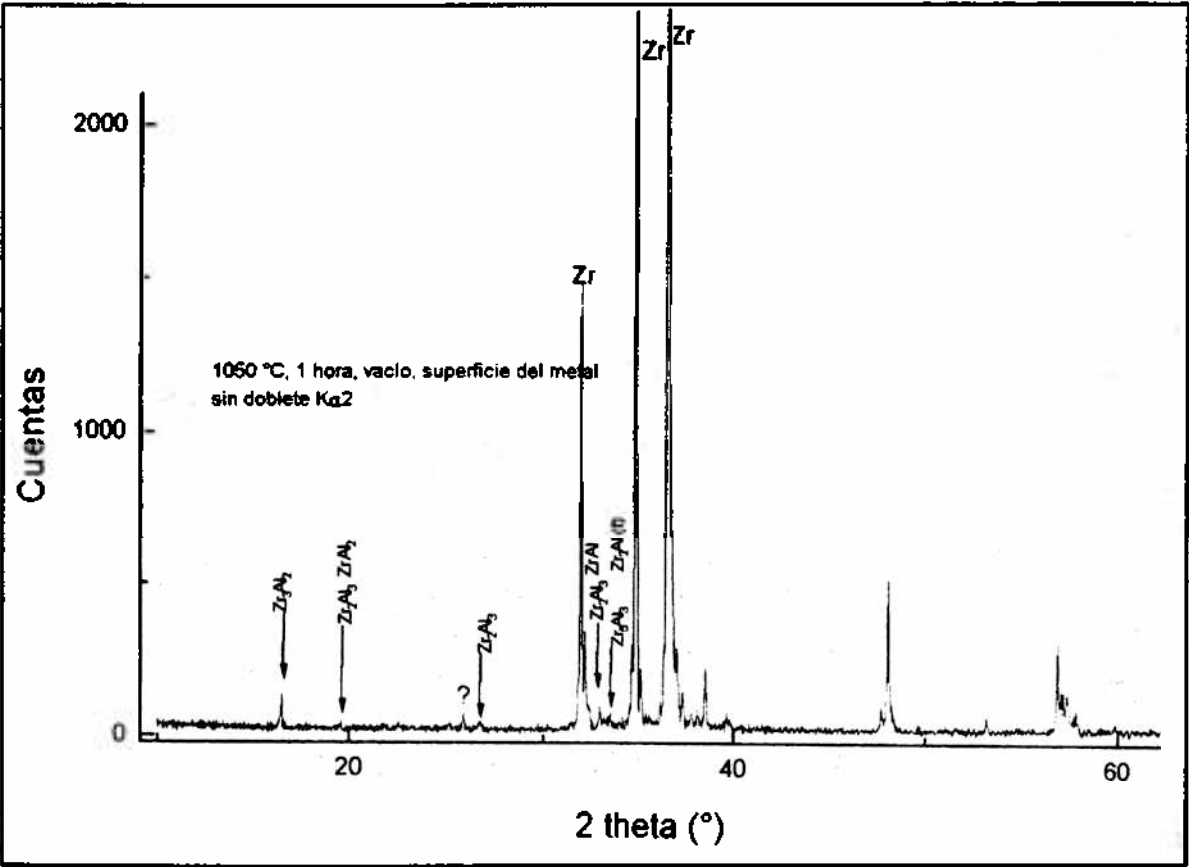
Sobre las superficies metálicas se efectuaron dos determinaciones, para las muestras tratadas a 1050 °C, 1 hora en vacío y 1030 °C, 42 horas en argón, respectivamente. Se muestran los difractogramas en la figura III-1 b), c), d), e) y f). En base a los resultados en la asignación de los picos experimentales a las distintas fases puede establecerse qué fases exhiben la mayor cantidad de picos presentes en el difractograma, en cada caso y con las prevenciones expuestas:

Capítulo III: Resultados

Tabla III-4: Fases con picos presentes de acuerdo con los difractogramas sobre las superficies metálicas

Muestra	Fases presentes
1050 °C, 1 hora, vacío	α Zr, Zr_3Al , Zr_2Al_3 , $ZrAl_2$, Zr_3Al , Zr_3Al_2 , Zr_2Al
1030 °C, 42 horas, argón	ZrO_2 (monoc.), α Zr, Zr_3Al , Zr_2Al_3 , Zr_3Al_2 , $ZrAl$, Zr_4Al_3 , Zr_2Al , Zr_3Al

Figura III-1 b): Difractograma sobre superficie metálica



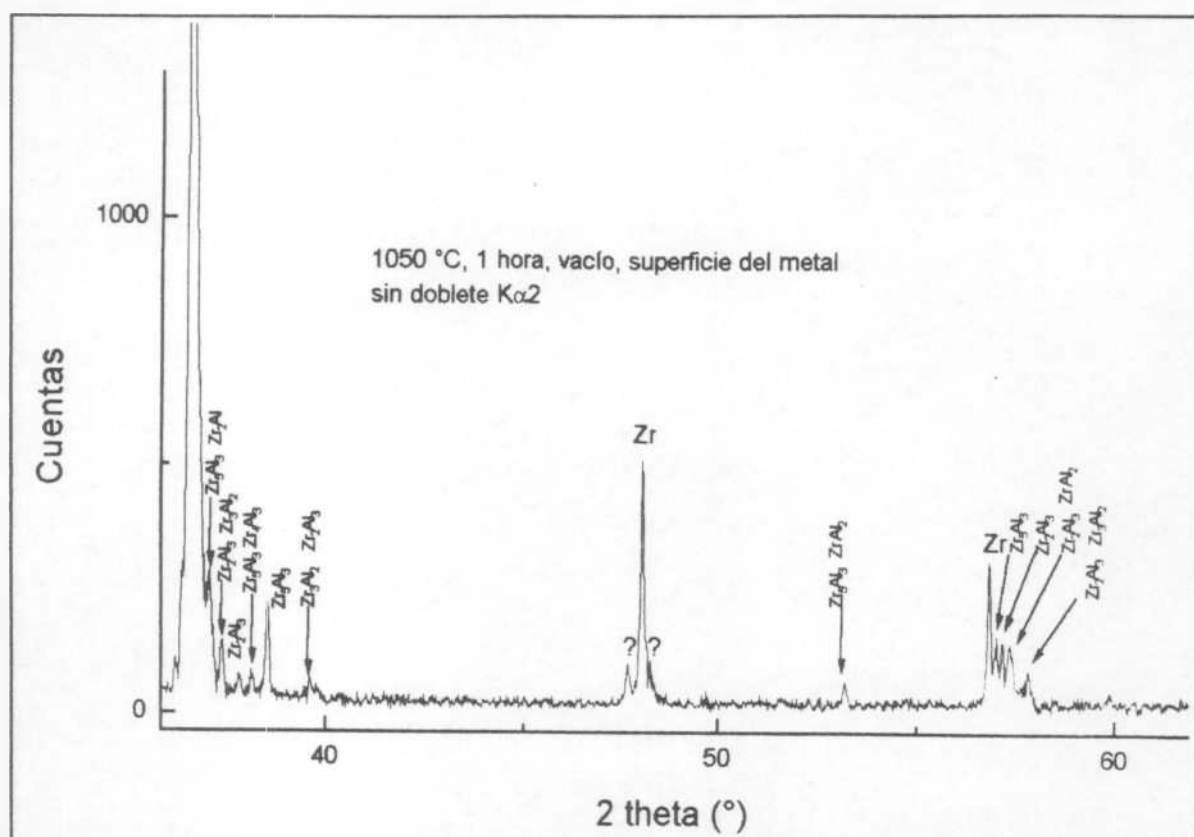


Figura I c): Difractograma sobre superficie metálica

El primer difractograma (1050 °C, 1 hora, vacío) mostró las siguientes características:

- Los picos más intensos (y también la mayor cantidad) correspondieron a la fase α -Zr.
- Existe un conjunto de picos atribuibles a la fase Zr_3Al , de los cuales sólo uno puede ser asignado sin ambigüedad, a saber, el situado en la posición angular $2\theta = 117.4^\circ$ (no mostrado en la figura III-1). Todos los demás pueden ser asignados a las otras fases presentes, debido al problema de superposición mencionado más arriba.
- Lo mismo ocurre con la fase Zr_3Al_2 y el pico situado en la posición $2\theta = 16.15^\circ$.

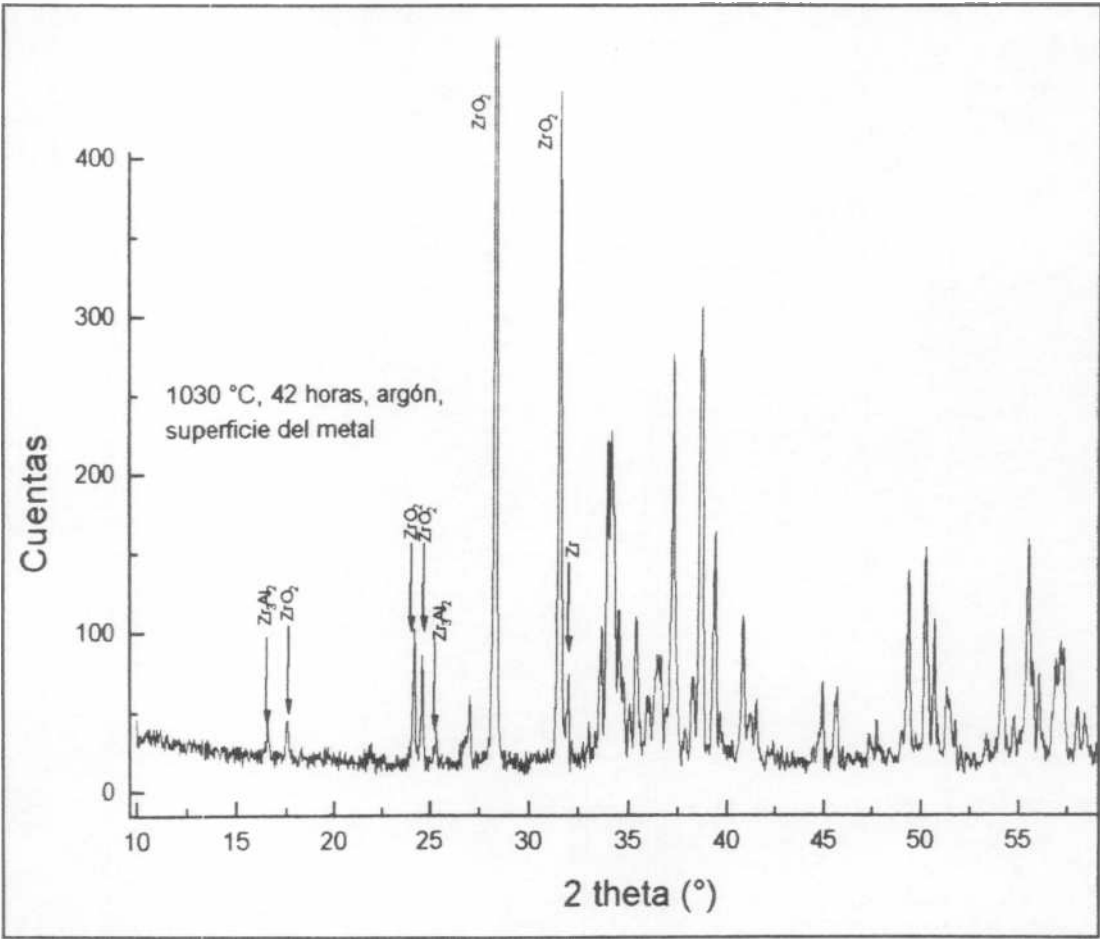


Figura III-1 d): Difractograma sobre superficie metálica

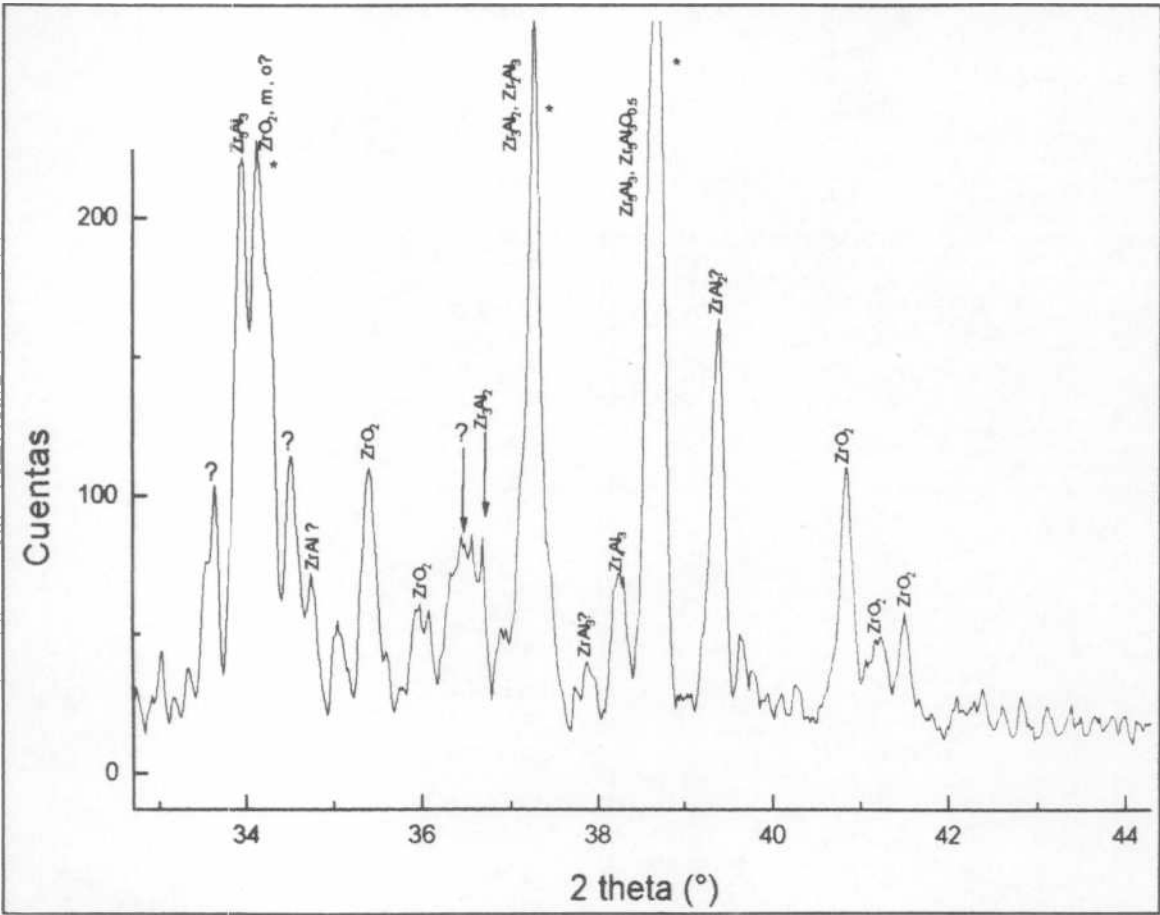


Figura III-1 e): Difractograma sobre superficie metálica (ampliación)

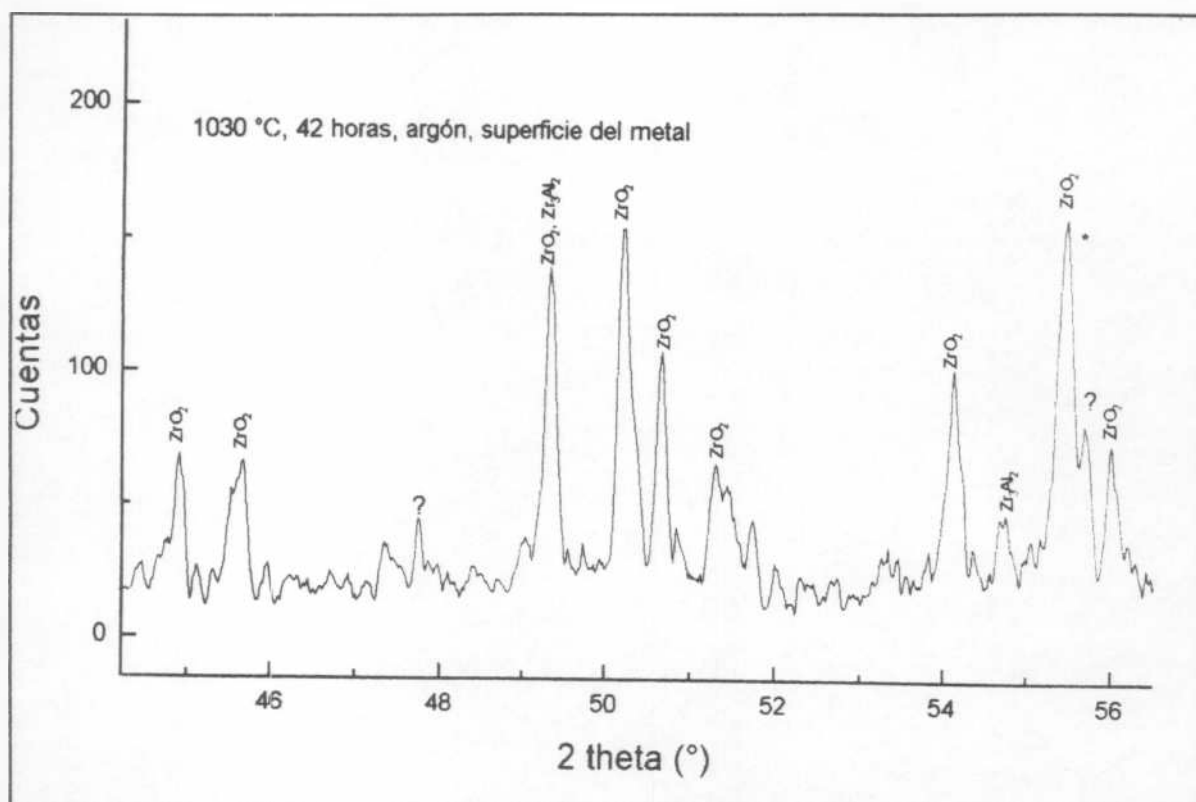


Figura III-1 f): Difractograma sobre superficie metálica (ampliación)

Con respecto al segundo difractograma cabe realizar los siguientes comentarios:

- Muestra la variedad monoclinica de la zirconia como fase mayoritaria.
- Además se tiene un conjunto de picos de intensidad considerable correspondientes a distintos compuestos intermetálicos en el sistema Zr-Al; entre estos picos algunos pudieron ser asignados sin ambigüedad a una única fase (por ejemplo, ZrAl o Zr_4Al_3). Las consideraciones efectuadas en el párrafo anterior respecto al compuesto Zr_3Al se extienden aquí también; el pico involucrado en este caso es el situado en la posición angular $2\theta = 104.65^\circ$ (no mostrado en la figura III-1).
- Sólo se identificó un conjunto minoritario de picos del sustrato ($\alpha\text{-Zr}$).

Los resultados aquí mostrados permiten concluir que, en las condiciones experimentales elegidas, no puede realizarse una identificación conclusiva de todas las fases presentes utilizando únicamente la técnica de difracción de rayos X.

III.2) Observaciones metalográficas y microanálisis

En la siguiente exposición se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis cuantitativo de rayos X dispersivo en longitud de onda, conjuntamente con las micrografías ópticas y electrónicas correspondientes.

Como se expresó previamente, en los sistemas reactivos con base Zr se observa la presencia de una compleja zona reaccionada, aún sin atacar las muestras. Con la aplicación de ataques se ponen de manifiesto los detalles de la misma.

La morfología observada consistió, en cada muestra, en una secuencia de capas de reacción entre el metal y el cerámico (siempre considerando cortes transversales). Esta secuencia no es uniforme a lo largo de la interfase en una dada muestra, lo que significa que el espesor de la zona afectada por la reacción tampoco lo es. Observaciones de este tipo han sido hechas con anterioridad (24).

En vista de ello, se realizaron observaciones metalográficas y microanálisis sobre distintos sectores de la interfase en una misma muestra, con el objeto de obtener una cantidad de información representativa.

De acuerdo a lo puntualizado en la introducción, las capas pueden ser mono y bifásicas (en el caso del sistema ternario Zr-Al-O) o mono, bi y trifásicas (en el caso del sistema cuaternario Zr-Nb-Al-O).

Tomando el caso más sencillo (Zr-Al-O), estas capas podrían corresponder a compuestos binarios Zr-Al o Zr-O, estequiométricos o no, (con O disuelto o no en el caso Zr-Al), o bien soluciones sólidas binarias Zr(Al), Zr(O) o ternarias Zr(Al,O).

En la mayoría de las muestras analizadas se observó además inestabilidad morfológica, esto es, pronunciados apartamientos de la condición de rugosidad inicial en las superficies metálica y cerámica, debido a la formación de "protuberancias".

De acuerdo a lo expresado en el capítulo II, se indica en cada caso la modalidad empleada para las mediciones con microsonda (que tiene un efecto decisivo sobre los contenidos de O medidos) y el estado metalográfico de la muestra analizada. Este último puede influir sobre las medidas, en el caso de las muestras atacadas, via el apartamiento de

la condición de superficie plana que se toma para la realización de los cálculos de corrección.

Las concentraciones a que se hace referencia son las corregidas por ZAF y normalizadas en % atómico. En el Apéndice se presenta además, como ejemplo, la suma de las concentraciones en peso -no normalizada- para uno de los casos tratados. Dicha suma puede dar idea de la bondad de una medida de acuerdo con que sus valores estén dentro o fuera de la banda 98-102%, considerada como el intervalo de confianza dados los errores del método de medida (25); aunque debe puntualizarse que un total del 100 % no implica necesariamente una medida sin error (26) y por el contrario, totales pronunciadamente apartados del 100% no indican que la medidas correspondientes deban ser descartadas a priori, aunque sí evaluadas con más cuidado.

III.2.1) Sistema Zr-Al₂O₃

A) Muestra tratada a 1030 °C, 1 hora en argón, pulida sin ataque

Medidas con análisis de altura de pulso (ventana para filtrar radiaciones coincidentes en longitud de onda con el pico K α del O - modo diferencial).

En esta experiencia hubo desprendimiento metal-cerámico y se notó además, en ambos lados, una fina capa reaccionada (separada en el caso del lado metálico) de espesor aproximado 1-2 μ m. Observada al microscopio óptico, esta capa parece ser bifásica en el lado metálico (figuras III-2 a) y b)).

Sobre el borde reaccionado del cerámico se midió la composición en dicha capa (figura III-2 b)), obteniéndose valores correspondientes a ZrO_{2-x} con algo de aluminio. La presencia de este elemento en la composición medida se debe a la proximidad de la Al₂O₃, que torna inevitable su activación por el haz electrónico.

Este resultado está en acuerdo con los obtenidos en metalografía y difracción de rayos X. En efecto, observada al microscopio óptico dicha capa presenta un color gris, color que indicaría la presencia del óxido subestequiométrico según C.J. Rosa (27). Por su parte, los picos detectados por difracción corresponden a la variedad monoclinica de la zirconia.

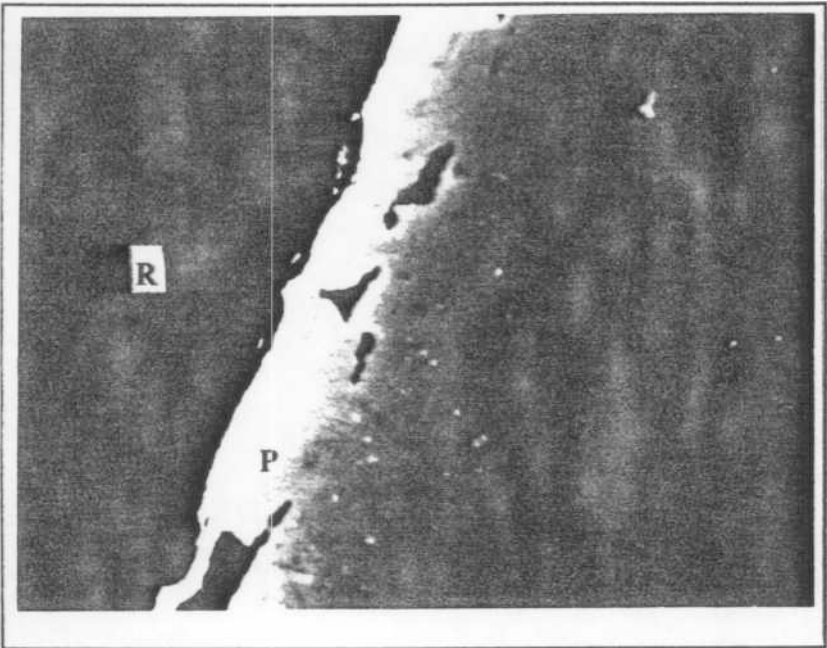


Figura III-2 a): Borde del Zr tratado a 1030 °C, 1 hora, argón. Pulido sin ataque. Se observan protuberancias (P) con el borde reaccionado. (R): Resina. Microscopio electrónico de barrido, 800x.

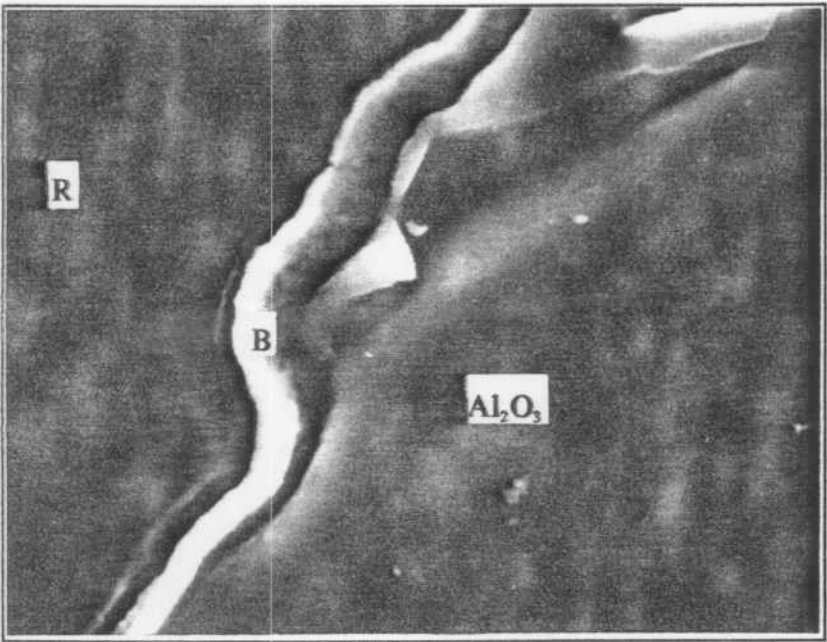


Figura III-2 b): Borde del cerámico, la misma experiencia. Se observa la capa reaccionada (B). M.E.B., 1600x

Sobre el borde del metal (figura III-2a)) se midieron composiciones correspondientes a fases intermedias en el sistema Zr-Al (Zr_5Al_4 , Zr_3Al_2 , Zr_5Al_3 y Zr_2Al en ese orden) en un barrido paralelo a la interfase cada 3 μm , sobre una zona tipo "protuberancia".

A continuación de la banda intermetálica se realizaron mediciones en una zona con composiciones correspondientes a la solución sólida Zr-Al, con un máximo de ~9%at. Al. La extensión de esta zona supera los 30 μm (se mide 3.5%at. Al a esa distancia del borde del metal). Debe recordarse que estas mediciones fueron efectuadas en modo diferencial, que inhibe, como se muestra más adelante, la detección de tenores bajos de O. En algunos casos no se encuentra la banda intermetálica sino directamente la zona de solución sólida.

Por su parte, sobre la fina capa reaccionada y separada del metal -que aparenta ser bifásica observada al microscopio óptico, figura III-2 a)- se midió nuevamente $ZrO_{2.1}$, no pudiendo identificarse la fase restante.

B) Muestra tratada a 1050 °C, 1 hora en vacío, pulida y atacada con reactivo 1

Medidas con análisis de altura de pulso

Se observó la presencia de por lo menos dos compuestos intermetálicos Zr_3Al_7 , sobre el borde del metal, en capas de espesor aproximado $\sim 1-2 \mu m$ (figuras III-3 a) y III-3 b)).

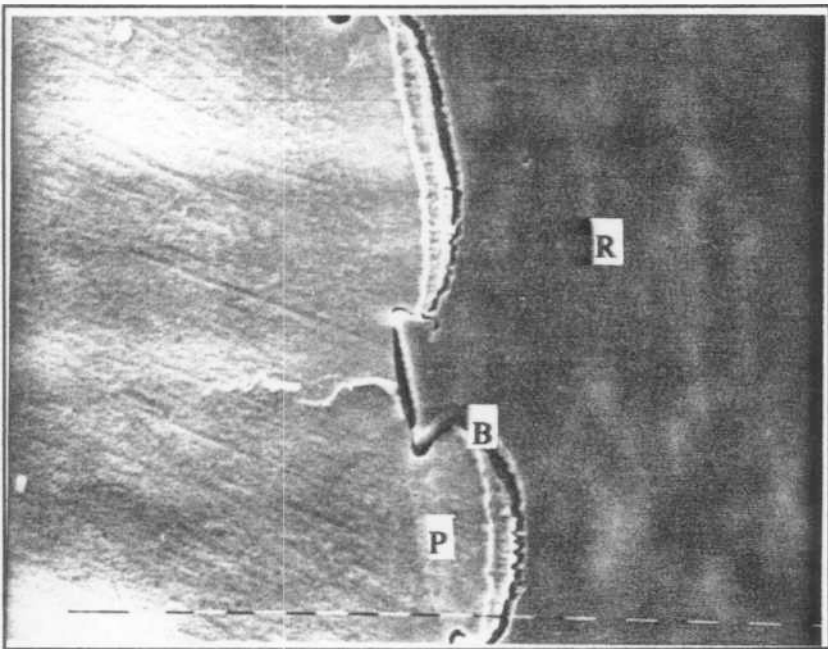


Figura III-3 a): Borde del Zr, 1050°C, 1 hora, vacío. Muestra atacada. Se observan protuberancias (P) en el metal, con bordes reaccionados (B). (R): Resina. M.E.B., 400x.

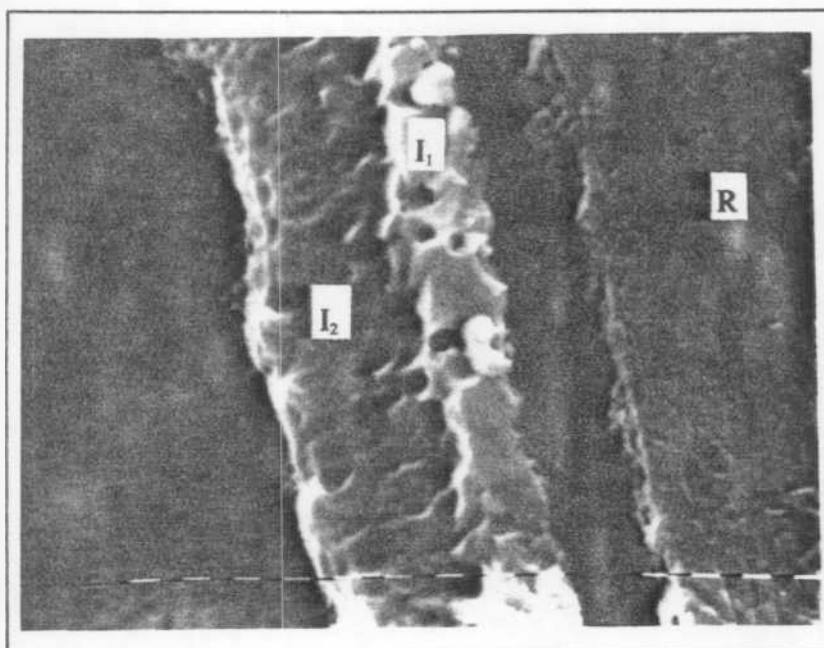


Figura III-3 b): Idem anterior. Se observan dos capas delgadas diferenciadas (I_1) (I_2) sobre las protuberancias que se hallan en el borde del metal. (R): Resina M.E.B., 3200x

En las regiones investigadas con microanálisis cuantitativo se pudieron medir algunas de las siguientes secuencias de dichos compuestos (en base a las concentraciones normalizadas en %at. y avanzando en pasos de 2 μm perpendicularmente a la interfase):

- a) ZrAl , Zr_3Al
- b) Zr_2Al , Zr_3Al
- c) Zr_5Al_4 o Zr_4Al_3 , Zr_2Al

En algunos puntos aislados se midieron también las composiciones Zr_3Al_2 y Zr_5Al_3

A continuación de las dos capas intermetálicas se tiene una región cuyas composiciones corresponden a una solución sólida $\text{Zr}(\text{Al})$ (en las condiciones en que se está midiendo). La extensión de esta región, nuevamente, es variable. En un primer barrido perpendicular a la interfase, se midió un perfil decreciente de concentración hasta 100 μm (0.12 %at. Al) de la interfase (a 150 μm ya no se mide Al). Un segundo barrido arrojó el mismo resultado (0.18 % at. Al a 100 μm de la interfase).

La concentración máxima medida en esta zona fue también variable, oscilando entre

el 9 y el 20%at.Al. El valor máximo se alcanzó al comienzo de la misma; es de notar que la concentración para la solución sólida β en equilibrio a esta temperatura es $\sim 14\%$ at. Al (ver figura I-8)), por lo que supondremos que las medidas de composición que superaron dicho valor se deben a la presencia de pequeños precipitados con mayor contenido de Al que son activados por el haz electrónico de la microsonda.

Cuando se atacó la muestra con el reactivo 2, se observó para algunos sectores de la misma y en la región arriba descripta, una morfología particular, que denominaremos "tipo acicular", y que corresponde en realidad a una configuración bifásica (figura III-4). Se presentan metalografías con detalle y medidas de composición sobre este tipo de zona en el apartado C). Las mediciones efectuadas en la muestra que se está considerando permitieron apreciar que el perfil de concentraciones de Al finaliza aproximadamente en el límite metalográfico de esta zona. A partir de dicho límite se extiende una región con aspecto metalográfico α -Zr.

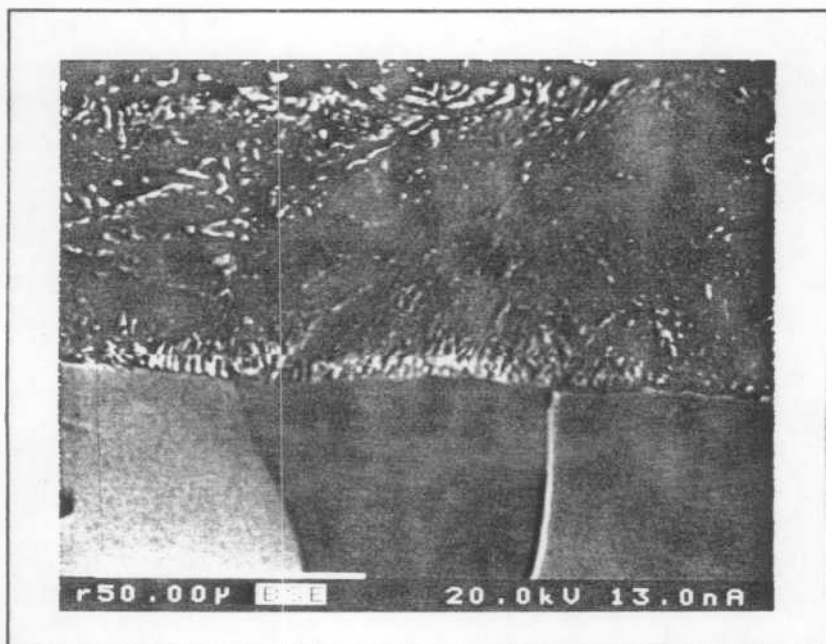


Figura III-4: Zona bifásica tipo acicular y zona α -Zr.

Electrones retrodifundidos.

Cabe destacar que la secuencia arriba descripta no es general, ya que existen regiones donde no se apreció metalográficamente la presencia de intermetálicos y se midieron

Capítulo III: Resultados

composiciones correspondientes a la solución sólida Zr(Al) directamente sobre el borde del metal reaccionado. En estos casos la concentración máxima de Al medida incluye valores alrededor del 6-7% at.

Sobre el cerámico se observó una capa reaccionada de muy pequeño espesor (~ 1 µm), muy difícil de medir, de composición ZrO_{2-x} con algo de aluminio e idéntica a la descrita en la muestra anterior (ver tabla III-3 en resultados de difracción de Rayos X y figura III-2 b)).

Otro hecho que llama la atención es la presencia aparente de un gradiente de concentración de O en el borde del cerámico (la Al₂O₃ parece empobrecerse en O cerca del metal). Se atribuye este fenómeno al efecto del redondeo del mismo (producido durante el pulido) sobre la medida de la concentración de O.

El siguiente cuadro ofrece un resumen de los resultados expuestos hasta el momento.

Muestra	Aspecto metalográfico	Microanálisis		
		Modo diferencial	Modo integral	O por diferencia
1030 °C, 1 hora, argón	Interfase: capa reaccionada con ZrO _{2-x} y algún intermetálico. Metal: banda con fases intermetálicas sobre el borde (en regiones llamadas "protuberancias"); zona lisa a continuación.	Perfil creciente de concentraciones de Al en zonas llamadas "protuberancias" desde el lateral hacia el centro de la misma (paralelo a la interfase). Composiciones correspondientes a solución sólida Zr(Al) en zona lisa.	No se realizaron mediciones	No se realizaron mediciones
1050 °C, 1 hora, vacío	Idem anterior. A continuación de la banda intermetálica se observan alternativamente una zona bifásica de aspecto tipo acicular, y otra monofásica (lisa) .	Perfil de concentración de Al suavemente decreciente <i>dentro de la zonas acicular (bifásica) y lisa (monofásica) (perpendicular a la interfase)</i> . No se mide O.	No se realizaron mediciones	No se realizaron mediciones

C) Muestra tratada a 1030 °C, 42 horas en argón , pulida y atacada con reactivo 1

Medidas con análisis de altura de pulso (modo diferencial)

En la figura III-5 a) y b) se aprecia la morfología obtenida para la experiencia a 1030°C, 42 horas, en argón (borde del metal, con ataque). Nuevamente ocurrió desprendimiento metal-cerámico. Aquí la zona reaccionada crece en complejidad, comprendiendo una primera capa separada con zonas porosas y continuas, de espesor aproximado 10 μm y un posterior conjunto de capas sobre el metal.

Llamaremos "capa desprendida" a la zona que se separó del metal (esta separación no fue uniforme, ver figura III-5 a)), aunque la reacción metal-cerámico y la migración de elementos afectaron a una región mucho mayor. La microscopía óptica mostró claramente que la capa desprendida es bifásica, resultado que fue confirmado por medio del microanálisis.

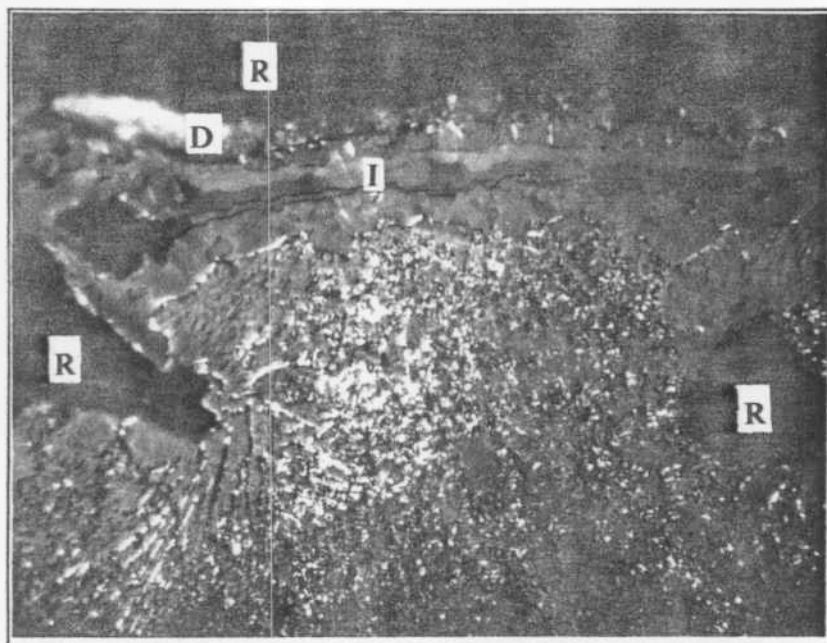


Figura III-5 a): borde del Zr reaccionado a 1030 °C, 42 horas, argón. Se observa zona reaccionada con capa desprendida (D) y secuencia de bandas intermetálicas (I). (R): Resina. Micrografía óptica con luz polarizada, 780 x.

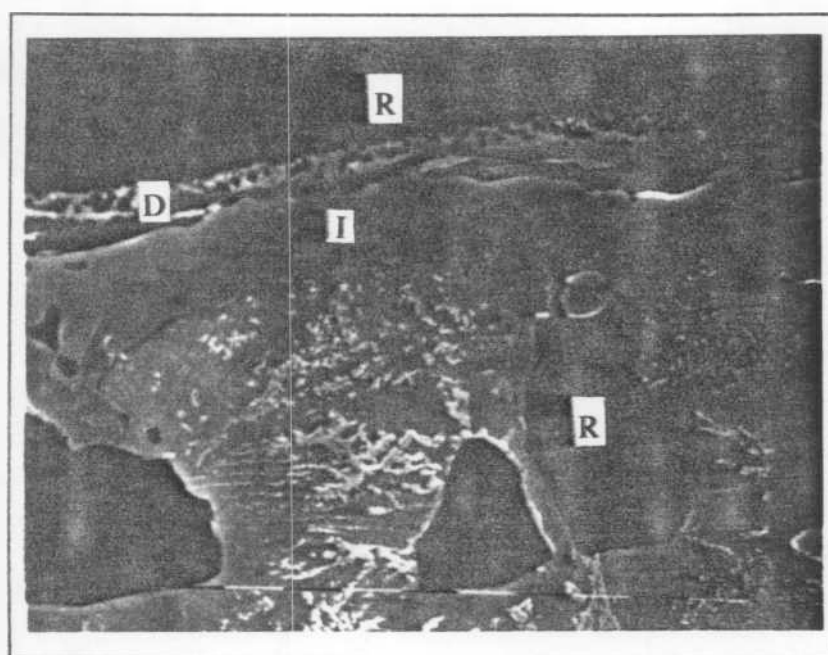


Figura III-5 b): Idem anterior.

Atacado con reactivo 1.

(I): Intermetálicos

(D): Capa desprendida

(R): Resina

M.E.B., 800 x

Sobre esta capa desprendida se midieron composiciones en las dos zonas que se diferencian al microscopio óptico: en una de ellas, de color gris, se observa ZrO_{2-x} ; y en la otra, de color claro, Zr_2Al en algunos casos y Zr_2Al_3 en otros.

Pasando al metal se identificaron, en 6 series de mediciones independientes realizadas en distintas regiones de la muestra, las siguientes secuencias de intermetálicos Zr-Al, en base a las composiciones normalizadas en %at. y en bandas progresivamente alejadas del borde (esto es, cada intermetálico ocupaba una "banda" en cada secuencia):

Capítulo III: Resultados

Secuencia →	1	2	3	4	5	6
Banda ↓						
1	Zr_5Al_3	Zr_5Al_4	Zr_4Al_3 o Zr_3Al_2	Zr_5Al_4	Zr_3Al_2	$ZrAl$
2	Zr_3Al_2	Zr_5Al_3 o Zr_3Al_2	Zr_2Al	Zr_2Al	Zr_5Al_3	Zr_2Al
3	Zr_2Al	Zr_2Al	Zr_2Al	$Zr(Al)(\sim$ $3\%at. Al)$	Zr_2Al	$Zr(Al)(5-$ $6\%at. Al)$
4	$Zr(Al)(\sim 10$ $\%at. Al)$	$Zr(Al)(\sim 10$ $\%at. Al)$	$Zr(Al)(\sim 10$ $\%at. Al)$	Zr_2Al	Zr_2Al	Zr_2Al
5						$Zr(Al)(\sim 10$ $\%at. Al)$

También se realizó un barrido perpendicular al borde reccionado cada 1µm a partir del 1er. intermetálico en un sector del borde metálico, obteniéndose en 8 µm la siguiente secuencia:

Distancia	1µm	2 µm	3 µm	4 µm	5 µm	6 µm	7 µm	8 µm
Fase	Zr_4Al_3	$Zr_{4+x}Al$ 3-3	Zr_3Al_2	Zr_5Al_3	$Zr_{2-x}Al_{1+x}$ ³	$Zr_{2-x}Al_{1-x}$	$Zr(Al)$ (21%at. Al)	$Zr(Al)$ (12%at Al)

³Es necesaria una aclaración sobre el significado de la notación $Zr_{a,x}Al_{b,x}$. La adición del subíndice x, que podría inducir a pensar en un rango de existencia para la fase en cuestión, da cuenta en este caso de la medición de un apartamiento de la estequiometría simplemente por efecto de la vecindad de otra fase con concentración diferente.

Capítulo III: Resultados

A partir del último punto en la tabla anterior, y siempre en forma perpendicular a la interfase, se extiende una zona de composición Zr(Al) de aproximadamente 400 μm de longitud, con contenidos de Al progresivamente decrecientes a medida que se avanza en el seno del metal.

Cuando se ataca a la muestra con el reactivo 2 puede verse que esta zona se subdivide a su vez en una región bifásica que llamaremos "tipo acicular" (ver figura III-5 c) en la página siguiente) seguida de una región lisa, monofásica, con aspecto metalográfico correspondiente a α -Zr.

En mediciones efectuadas en otras zonas de la interfase se observaron conjuntos de capa reaccionada desprendida más secuencia de fases que difieren de lo presentado anteriormente debido a que la capa desprendida no incluye ZrO_{2-x} . Como ejemplo pueden mencionarse:

* capa desprendida: $\parallel \text{Zr}_2\text{Al}_3 \parallel \text{Zr}_2\text{Al} \parallel \text{Zr(Al)}(<1\%\text{at. Al}) \parallel$, y luego en el metal $\text{Zr(Al)}(\sim 10\%\text{at. Al})$

* capa desprendida: $\parallel \text{Zr}_2\text{Al}_3 \parallel \text{Zr}_2\text{Al} \parallel \text{Zr}_3\text{Al}_2 \parallel \text{Zr}_2\text{Al} \parallel \text{Zr(Al)}(2.2\%\text{at. Al}) \parallel$, y luego en el metal $\text{Zr(Al)}(\sim 10\%\text{at. Al})$;

* capa desprendida: $\parallel \text{Zr}_2\text{Al} \parallel \text{ZrAl o Zr}_2\text{Al}_3 \parallel \text{Zr}_2\text{Al} \parallel \text{Zr(Al)}(1.1\%\text{at. Al}) \parallel$, y luego en el metal $\parallel \text{Zr}_2\text{Al} \parallel \text{Zr}_3\text{Al} \parallel \text{Zr(Al)}(\sim 10\%\text{at. Al}) \parallel$

También se pudo detectar, en unas pocas zonas, la estructura de tipo "acicular" observada al atacar con el reactivo 2 (ver página siguiente). La cantidad de aluminio en las zonas aciculares es distinta de la presente en las interaciculares. En unos pocos puntos se obtuvo la composición Zr_3Al . No se midió O.

Medidas con análisis de altura de pulso (modo diferencial) y ataque con reactivo 2

Se realizó un barrido lineal cada 2 μm (ver tabla en página siguiente) en una zona cuya morfología, puesta de manifiesto con un ataque químico diferente, sugiere la denominación "tipo acicular". Este tipo de zona (ver figuras III-5 c) y d)) se encontraba sobre el borde del metal, asociada a las "protuberancias" observadas (figura III-5 b)) y corresponde a una región bifásica.

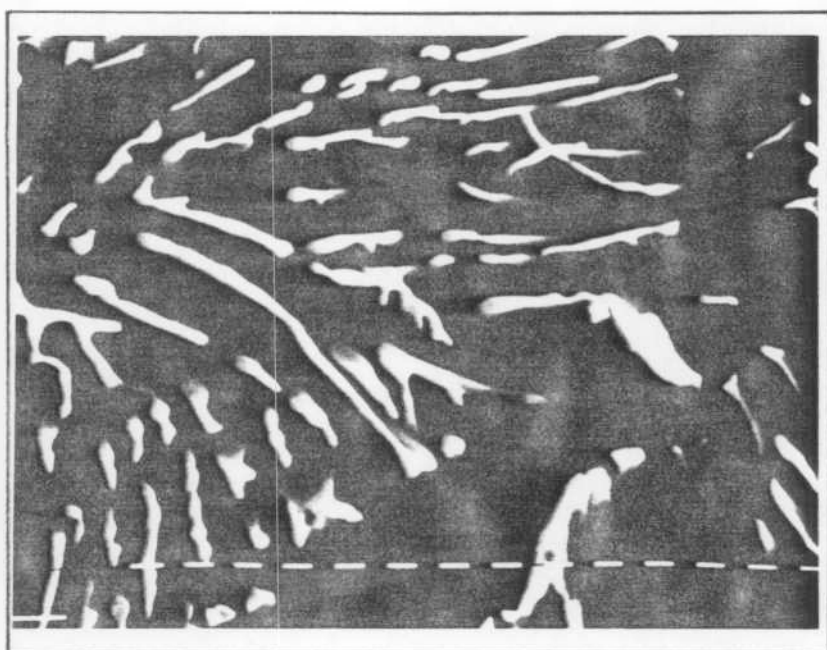


Figura III-5 c): Zona bifásica
revelada con reactivo 2
M.E.B., 3200 x

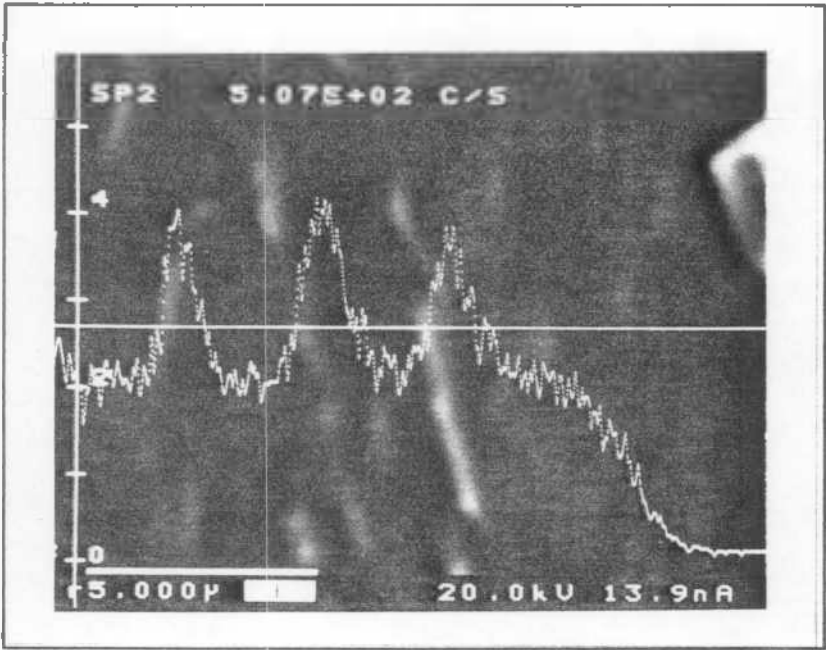


Figura III-5 d): Perfil de concentración de Al en zona bifásica. Electrones secundarios.

Se midieron las siguientes composiciones en las dos fases distinguibles metalográficamente (concentraciones normalizadas en %at.):

Punto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O	13.9	0	2	0	9	0	7.9	18.4	0.5	9	0
Al	9.3	12.8	13.6	12.2	10.4	13.9	12	12	11	11.9	14.6
Zr	76.8	87.2	84.4	87.8	80.6	86.1	80.1	69.6	88.5	79.2	85.4
Zr/Al	8.26	6.81	6.21	7.2	7.75	6.19	6.68	5.8	8.05	6.66	5.85

Estas composiciones sugieren que la zona lisa interacicular disuelve O y Al, mientras que las agujas contienen sólo Zr y Al.

Asimismo se barrió la fase lisa (ver figura III-5 c), encontrándose puntos en que la concentración de O supera a la de Al, esto es, $Zr_xAl_yO_z$, con $y \sim 5-8\%at.$, $z \sim 13-21\%at.$

Dentro de la capa desprendida se detectaron las siguientes composiciones: ZrO_2 , con

Capítulo III: Resultados

una sistemática deficiencia en oxígeno y exceso de Zr (~4-10%at.); y composiciones del tipo $Zr_xAl_yO_z$, (con $y \sim 30-33\%$ at., $z \leq 15\%$ at.) o $Zr_xAl_yO_z$ (con $y \sim 7-8\%$ at., $z \sim 16-17\%$ at.).

Cabe destacar que el ataque utilizado en esta serie sobreatacaba las bandas intermetálicas mencionadas en las series anteriores, por lo que no se pudieron realizar mediciones sobre las mismas.

Medidas sin análisis de altura de pulso (modo integral)

Muestra pulida y atacada con reactivo 1

Los resultados cambian sustancialmente pues se miden composiciones ricas en O. En primer lugar, se miden sobre las distintas zonas diferenciadas metalográficamente y anteriormente mencionadas (intermetálicos o regiones de tipo acicular, estas últimas no reveladas metalográficamente con este reactivo) las siguientes composiciones repetitivas (normalizadas en %at.):

Intermetálico 1

Punto	1	2	3
Al	20.54	17.87	21.77
O	45.04	46.9	44.55
Zr	34.42	35.22	33.68
Zr/Al	1.675	1.97	1.55

Intermetálico 2

Punto	1	2	3
Al	24.28	27.5	25.65
O	40.32	38.85	40.92
Zr	35.4	33.65	33.43
Zr/Al	1.46	1.22	1.30

Intermetálico 3

Punto	1	2	3	4
Al	26.88	28.75	26.18	23.66
O	37.4	39.61	37.4	37.94
Zr	35.72	31.64	36.4	38.4
Zr/Al	1.33	1.10	1.39	1.62

Zona tipo acicular, no revelada metalográficamente

Punto	1	2	3	4	5	6
Al	7.5	7.29	7.15	7.7	7.88	7.6
O	34.61	36.1	34.97	38.48	37.15	34.35
Zr	57.9	56.64	57.88	53.8	54.96	58.05
Zr/Al	7.72	7.77	8.10	6.99	6.97	7.64

En segundo lugar hay que remarcar que la concentración de aluminio disminuye progresivamente hacia el centro de la cinta metálica, siendo prácticamente nula en ese lugar. Respecto del O, se mide en concentraciones superiores al límite de solubilidad sólida en Zr, incluso hasta el mencionado centro de la cinta.

Punto	en solución sólida	a -70 μm del borde	a -250 μm del borde	centro de la cinta
Al	6.745	5.96	3.11	0.063
O	41.44	36.19	39.11	39.54
Zr	51.81	57.84	57.79	60.39

Capítulo III: Resultados

En una segunda serie, se midió a 50 y 100 μm del borde, en la faja que conecta la región separada con el resto del metal, ~9%at. Al y ~39-40%at.O.

La serie de mediciones efectuada sin análisis de altura de pulso merece un comentario separado ya que los contenidos de oxígeno observados son anormalmente altos, tanto para las regiones de fases intermetálicas como para las de tipo acicular. En el primer caso, no se han reportado solubilidades de O de esa magnitud en este tipo de compuestos, y en el segundo, los valores obtenidos exceden el límite de solubilidad en $\alpha\text{-Zr}$ para la temperatura de trabajo considerada (ver diagrama de equilibrio Zr-O, figura I-9, Introducción).

Se atribuye la anomalía en las concentraciones de O medidas a la superposición -en longitud de onda- de los picos $K_{\beta 1}$ de orden 3 del Al y $L_{\alpha 1}$ de orden 4 del Zr con el pico $K_{\alpha 1}$ del O. Dicha superposición causa la detección de una señal espuria cuando se mide O en esta modalidad y en presencia de Al o Zr. En el primer caso (Al) el efecto mencionado es considerablemente mayor.

En las zonas de tipo acicular o de solución sólida se otorgó a estas medidas un valor cualitativo, en el sentido de indicar la presencia de O, aunque no fue posible determinar el error que introducen las mencionadas señales en la concentración medida de ese elemento.

El siguiente cuadro resume los resultados expuestos en este apartado.

Muestra	Aspecto metalográfico	Microanálisis		
		Modo diferencial	Modo integral	O por diferencia
1030 °C, 42 horas, argón	Interfase: capa reaccionada con ZrO_{2-x} y Zr_2Al_3 o ZrO_{2-x} y Zr_3Al_2 ; alternativamente secuencia intermetálica. Metal: secuencia de capas intermetálicas seguida de región bifásica con aspecto tipo acicular. A continuación, zona lisa con aspecto $\alpha\text{-Zr}$.	Secuencias "ordenadas" y "anómalas" con respecto al diagrama binario Zr-Al. Transición "suave" en la concentración de Al <i>entre las zonas tipo acicular y α</i> . Se mide O en la zona tipo acicular sólo con uno de los ataques usados. Agujas ricas en Al en dicha región.	Se mide O en todas las regiones descritas y en contenidos irrazonablemente altos (hasta 40% at.) Sin embargo pueden considerarse las medidas en forma cualitativa.	No se realizaron mediciones

D) Muestra tratada a 1050 °C, 428 hs. en argón, pulida y atacada con reactivo 1.

La figura III-6 a), b) y c) da cuenta del aspecto que presenta la interfase para la experiencia a 1050 °C, 428 hs. en argón. El par metal-cerámico permaneció adherido al desmontar el mecanismo de prensado. Nuevamente se ven protuberancias en el borde del metal reaccionado y poros en el seno del mismo pero cerca de la zona de reacción. Las micrografías con electrones retrodifundidos, por su parte, permiten apreciar la distribución de las fases de reacción en esta última sin necesidad de recurrir al ataque químico.

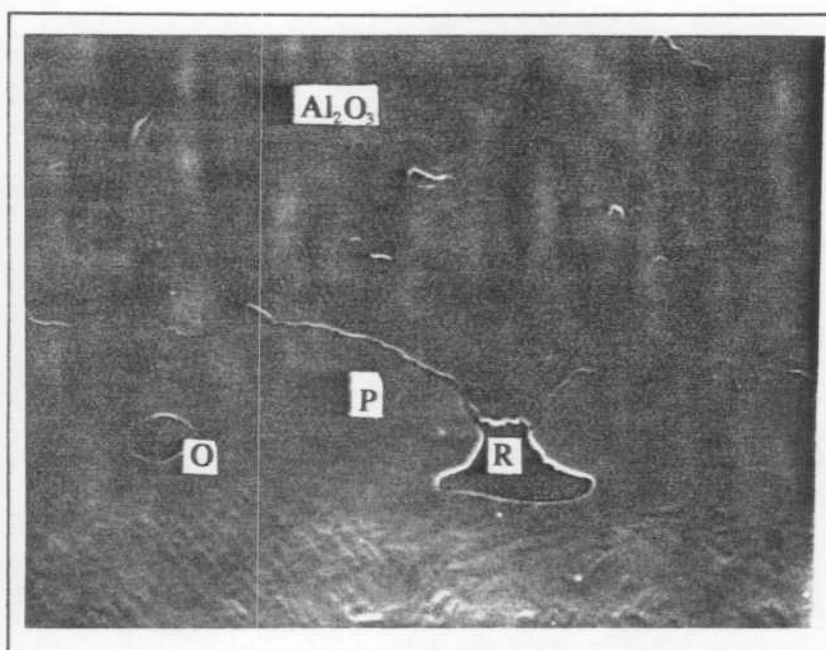


Fig. III-6 a): Zr/ Al_2O_3 , 1050 °C, 428 hs., argón. Se observan protuberancias en el borde del metal reaccionado y la ocurrencia de un poro en el seno del mismo.

(P): Protuberancia

(R): Resina

(O): Poro

M.E.B., 200x



Fig. III-6 b): Idem anterior. Micrographa con electrones retrodifundidos. Se aprecia completa la zona reaccionada asociada a una protuberancia, en particular, una zona de precipitación en el seno de una solución sólida (ver resultados de microanálisis cuantitativo).

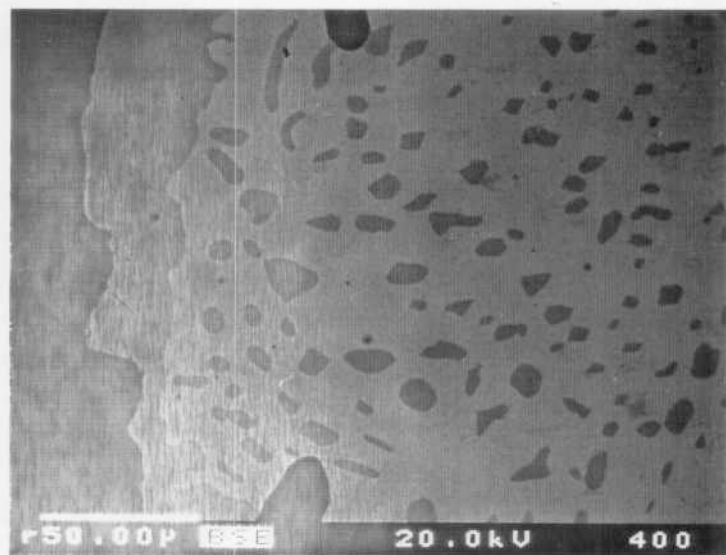


Fig. III-6 c) Idem anterior. Detalle de la zona reaccionada asociada a otra protuberancia. Las diferentes coloraciones dan cuenta de diferencias en la composición química (intermetálicos). Electrones retrodifundidos.

Capítulo III: Resultados

El examen de las micrografías anteriores permite distinguir, asociadas a cada "protuberancia", una banda compuesta -de acuerdo con los resultados del microanálisis- por fases intermetálicas seguida por una región que incluye precipitados grandes, también intermetálicos.

Cabe señalar que esta muestra fue también atacada con el reactivo 2, sin encontrarse una zona comparable a la denominada "acicular" en el apartado C). Sin embargo, pudo apreciarse una zona lisa de aspecto α -Zr, mostrada en la figura III-6 d). Por otra parte, al observar la muestra con electrones retrodifundidos, **pulida con diamante y sin ataque**, se aprecia una estructura que recuerda a las placas Widmanstätten (figura III-6 f)) en parte de la zona que contiene a los precipitados mencionados.

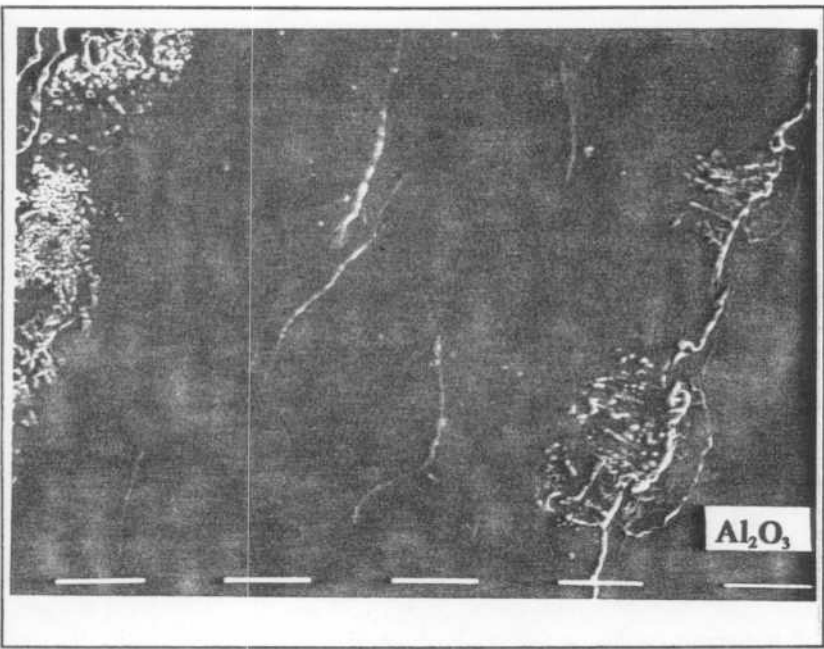


Figura III-6 d): Aspecto general de la muestra atacada con reactivo 2.
M.E.B., 100x

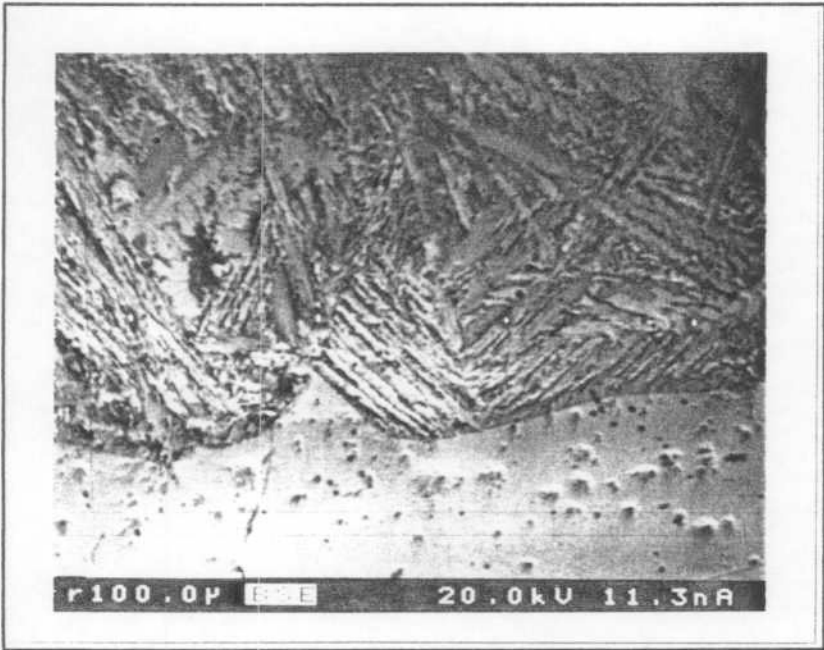


Figura III-6 f): Estructura tipo Widmanstätten en zona con precipitación. Electrones retrodifundidos.

Medidas con análisis de altura de pulso

Se identificaron las siguientes secuencias, a partir de las composiciones normalizadas en % at.:

a) A partir del borde del metal y avanzando en forma perpendicular a la interfase

Distancia	0 μm	2 μm	29 μm	35 μm	37 μm	51 μm	53 μm	55 μm
Fase	Zr ₃ Al ₂	Zr ₅ Al ₃	Zr ₅ Al ₃	Zr ₂ Al	Zr ₂ Al	Zr ₂ Al	Zr ₃ Al	Zr(Al) (15%at.)

La concentración de Al cae del 6%at. al 0.32%at. en un rango de 90 μm, medidos en forma perpendicular a la interfase, aproximadamente a partir de la finalización de la zona de precipitación mostrada en la figura III-6 b). No se detectó oxígeno en esta serie, con la excepción de un punto en el metal muy cerca de la interfase (59.33 %at. Zr, 5.83%at.O y 34.83 %at. Al).

b) La misma secuencia que en a) pero en 38 μm . En el punto correspondiente a 38 μm se midió 11,5%at. Al (zona de solución sólida según el diagrama Zr-Al). A continuación se censó una zona de ~ 100 μm (medidos siempre en forma perpendicular a la interfase) en donde se midió la composición Zr_2Al para los precipitados grandes observados y Zr(9%at. Al) para la solución sólida en que se encuentran inmersos. Estas medidas debe relacionarse con la morfología que se observa en la figura III-6 b) y c). Avanzando otros 50 μm se está nuevamente en una zona de solución sólida (7%at. Al). En los siguientes 100 μm la concentración cae a 0.18%at Al. En esta serie tampoco se midió O.

Una observación llamativa es que no se detectó ZrO_2 , ni mediante el microanálisis ni metalográficamente.

Medidas con determinación de O por diferencia

En este caso se determinó O por diferencia sobre las distintas zonas identificadas en las series anteriores. Las concentraciones de O determinadas se manifestaron muy sensibles al desplazamiento vertical (z) de la muestra, registrándose por ejemplo composiciones de hasta un 15% at. O sobre las fases intermetálicas (en general, 7-10%).

Cuando se pasa a la zona identificada como solución sólida con precipitación en las series anteriores, la concentración de O determinada está entre el 0 y el 20%at., y parece presentar oscilaciones. La concentración de Al, por su parte, cae del 6% al 0.16%at. en aproximadamente 350 μm .

En una segunda serie de mediciones con la muestra **sin atacar**, se realizó un cuidadoso barrido en forma perpendicular a la interfase metal-cerámico, cada 10 μm . En los primeros 35 μm se obtuvieron composiciones correspondientes a las fases Zr_3Al_2 , Zr_2Al y Zr_5Al_3 , en algunos casos con oxígeno (hasta un 10%at.). Sin embargo, se considera a estos contenidos de O dudosos, debido a que en este caso las mediciones efectuadas sobre la Al_2O_3 arrojaron también errores en la concentración en peso de oxígeno del mismo orden.

Pasando a la zona de solución sólida con precipitación, se registró un perfil de

Capítulo III: Resultados

concentración de Al y otro de O. El primero presentó una forma decreciente desde un valor de ~7% at. hasta ~0.17%at. en un rango de ~200 μ m, con excepción de zonas en que ascendió a valores de 20-25%at. Al. Estas zonas fueron asociadas a la presencia de los precipitados de composición Zr_2Al .

Por su parte las medidas de O oscilaron entre el 9 y el 20%at., sin mostrar tendencia definida alguna. Sin embargo, es interesante señalar que *existe una región donde se mide Al,Zr y O, seguido por otra donde se mide sólo Zr y O*. En el próximo apartado se presentan consideraciones sobre la validez de este tipo de mediciones.

El próximo cuadro presenta un resumen de los resultados del apartado D).

Muestra	Aspecto metalográfico	Microanálisis		
		Modo diferencial	Modo integral	O por diferencia
1050 °C, 428 horas. argón	Interfase: no se aprecia ZrO_{2-x} . . Metal: secuencia con dos capas intermetálicas, seguida de zona de solución sólida con grandes precipitados de Zr_2Al .	No se detecta ZrO_{2-x} , ni se mide O en las zonas descriptas. Perfil suavemente decreciente de concentración de Al en las regiones solución sólida con precipitación y α .	No se realizaron mediciones	Idem modo diferencial. Se registra además un perfil de concentraciones de O sin tendencia definida (9-20 %at.) en las zonas de precipitación y α (metal). Existe una región donde se miden Al y O.

E) Muestra tratada a 1200 °C, 4 horas en argón, pulida y atacada con reactivo 1

En esta experiencia también se observó adhesión metal cerámico en ambas interfases. La figura III-7 a) y b) muestra detalles de la zona de contacto del par Zr-Al₂O₃, para la experiencia a 1200 °C, 4 horas en argón. La secuencia de capas de reacción es compleja e incluye capas bifásicas que fueron posteriormente identificadas por medio del microanálisis.

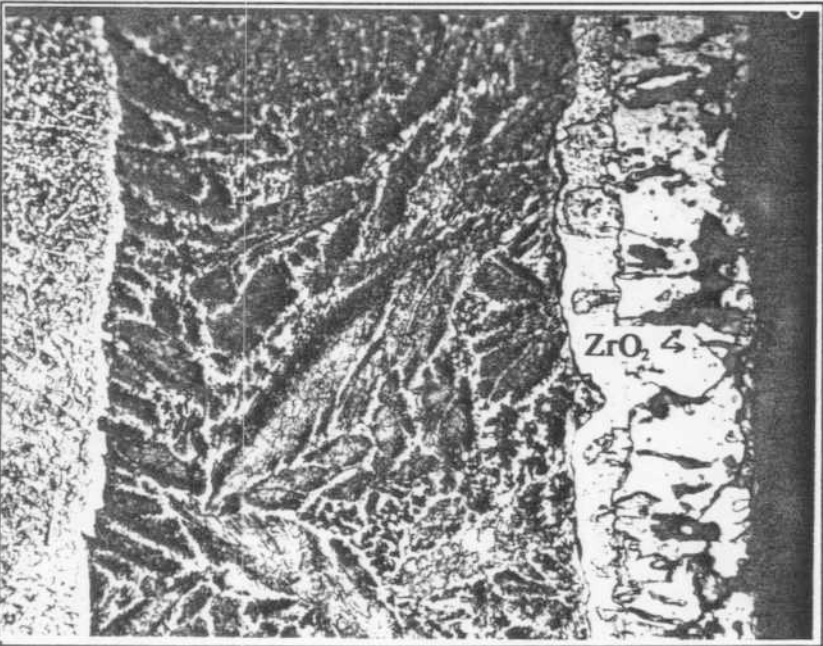


Figura III-7 a): Zr/Al₂O₃, 1200°C, 4 horas, argón. Se observa la zona reaccionada completa. Micrografía óptica, 384x

↑ ↑ ↑ ↑ ↑ Al₂O₃
Zr Banda Región tipo Inter- Resina
 límite acicular metálicos

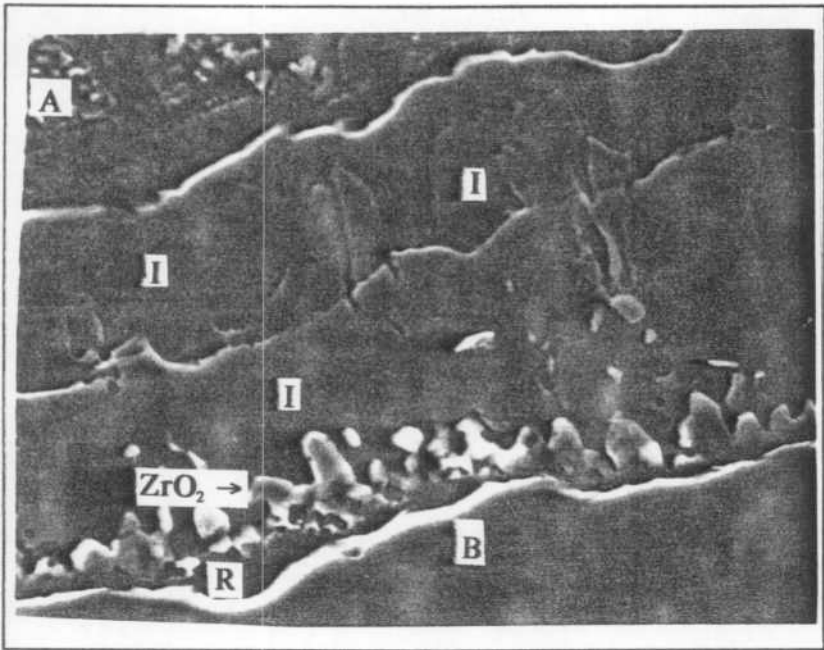


Fig. III-7 b): Idem anterior. Se observan las dos primeras capas reaccionadas, ambas bifásicas.
(B): Al₂O₃
(R): Resina
(I): Intermetálico
(A): Estructura tipo acicular
M.E.B., 1600 x.

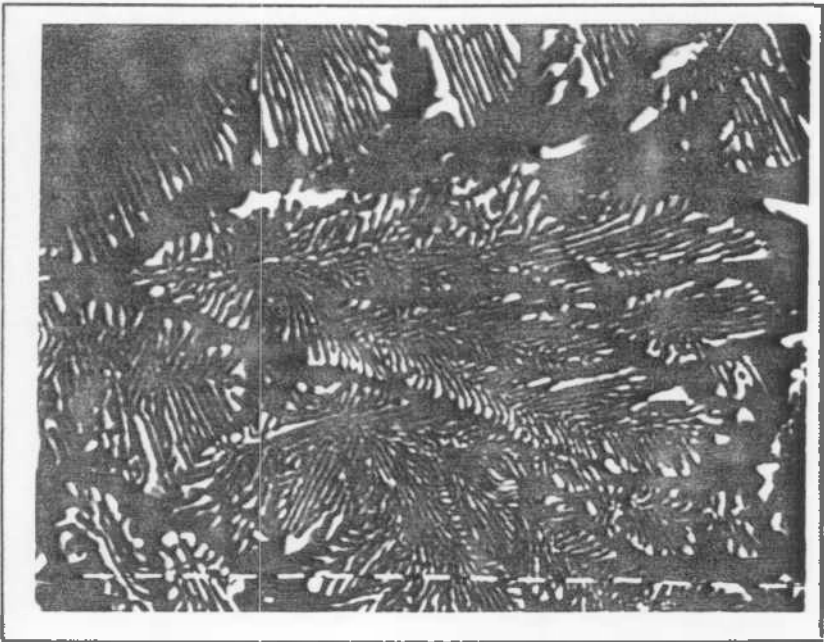


Figura III-7 c): Detalle de la zona tipo acicular. M.E.B., 3200x

Medidas con análisis de altura de pulso.

Se midieron las siguientes composiciones en la primera capa reaccionada, que a su vez consta de dos zonas bifásicas (figura III-7 b)):

a) Zr_2Al_3 y ZrO_{2-x}

b) Zr_2Al y Zr_3Al_2 en algunos sectores de la muestra, o bien Zr_3Al_3 y Zr_4Al_3 en otros

La existencia de estas zonas bifásicas es posible debido al carácter ternario de la cupla difusional estudiada.

A continuación se extiende una región que llamaremos nuevamente "tipo acicular" (con agujas delgadas-figura III-7 a) y c)) y que presenta dos composiciones diferentes en Al (9-10%at. y 15-17%at.) junto con precipitados aislados de composición cercana a Zr_3Al . El espesor de dichas agujas hace muy trabajosa la identificación de fases. De igual manera que lo observado en el apartado C), esta zona resulta mejor revelada con el reactivo 2 (figura III-7c)) que con el reactivo I (figura III-7 a) y b)).

Después de la región acicular, se mide una "banda límite" (ver figura III-7 a)) con composición alrededor de 6-8%at Al. Luego de esta banda límite y siempre avanzando en forma perpendicular a la interfase se tiene un perfil decreciente en concentraciones de Al (por ejemplo, en 7 μm desciende del 10 al 0% at.; en otro barrido perpendicular la concentración cae del 8.5 al 0% at. en 20 μm).

Cabe destacar que desde el centro y hacia la interfase, hasta 270 μm del mismo (medidos en forma perpendicular a la interfase) sólo se mide Zr. *Cuando la muestra es atacada con el reactivo 2, la zona correspondiente al seno del metal presenta mayoritariamente aspecto metalográfico correspondiente a α -Zr* (figura III-7 d)).

Medidas sin análisis de altura de pulso

Nuevamente se miden sobre los intermetálicos composiciones ricas en O, que en varios casos se parecen a las medidas sobre la muestra tratada a 1030 °C, 42 horas (ver C)). La relación Zr/Al respeta estrictamente la estequiometría de los compuestos intermetálicos

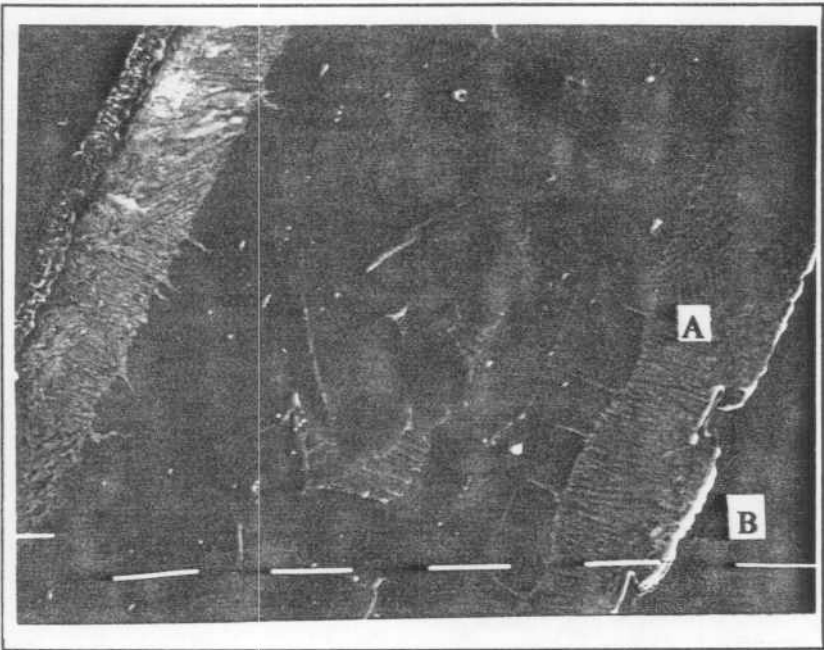


Figura III-7 d): Aspecto general de la muestra atacada con reactivo 2. (A): Zona acicular (B): Al_2O_3 M.E.B. 100x,

identificados en a) y b)). Desde la zona tipo acicular hacia el centro de la cinta de Zr se miden composiciones de O entre 45 y 55%at. aproximadamente. Por su parte el Al se mide en concentraciones algo inferiores a las correspondientes medidas con ventana, en las zonas tipo acicular y banda límite, y desaparece a partir de los 10 μm de distancia de esta última.

De igual manera a lo observado en C), los contenidos de O medidos deben considerarse producto de las anomalías mencionadas, pero dan al menos un indicio firme sobre la presencia de ese elemento en las zonas de solución sólida con tenores bajos o nulos de Al.

Medidas con determinación de O por diferencia

En una primera serie, se obtuvieron sobre la ZrO_2 valores sub y sobreestequiométricos. Sobre los intermetálicos se determinaron composiciones que varían entre el 0 y el 11% at. de O. Una vez más, se atribuye esta fluctuación al considerable error que se comete en la medición de este elemento mediante esta modalidad. Sobre el 1er. intermetálico (primera capa bifásica, ver figura III-7 b)) persistió la composición Zr_2Al_3 , y sobre el 2o. y el 3o. (segunda capa bifásica) existe incerteza (alguno podría ser Zr_4Al_3). Sobre la zona tipo acicular se

midieron composiciones con Al (hasta un 15-16%at.) y O (del mismo tenor). A partir de la banda límite inclusive dejó de medirse Al (la concentración cae considerablemente a medida que nos aproximamos a ella) y se midieron tenores de O de hasta el 25% at.

Nuevamente la concentración de O pareciera oscilar a medida que se avanza hacia el seno del metal, y se repite una dependencia fuerte de los valores determinados con la posición en z de la muestra (desplazamiento vertical). Una estimación del error debido a este factor se obtuvo midiendo sobre el **patrón de Zr** para distintas condiciones de enfoque en el microscopio óptico del equipo (es decir, distintas posiciones z de la muestra) alcanzándose valores de hasta un 9-10% at. de O.

En una segunda serie, se recalibraron todos los parámetros de medición. Las medidas efectuadas fueron similares a las de la serie anterior pero esta vez se midió un 4% at. de Al en la banda límite, y concentraciones detectables de ese elemento hasta 25 μm de distancia de ella. Esta variación en las concentraciones de Al medidas en regiones metalográficamente comparables sugiere inhomogeneidades en cuanto al proceso de difusión del mismo.

La ZrO_2 nuevamente resultó subestequiométrica.

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos en las mediciones por diferencia puede concluirse que las mismas sólo proporcionan una idea **cualitativa** sobre la presencia de O, siempre que sea posible acotar el error midiendo sobre patrones metálicos o zonas de la muestra sobre las que se posee algún tipo de información previa (por ejemplo, la baja solubilidad de O en los compuestos intermetálicos del sistema Zr-Al).

Capítulo III: Resultados

En el cuadro siguiente se resumen los principales resultados expuestos en el presente apartado.

Muestra	Aspecto metalográfico	Microanálisis		
		Modo diferencial	Modo integral	O por diferencia
1200 °C, 4 horas, argón	Metal: dos capas bifásicas. 1a. capa: ZrO_{2x} precipitada en matriz de Zr_2Al_3 . 2a. capa: precipitados de un intermetálico en otro. A continuación, región bifásica tipo acicular y finalmente zona lisa (α).	No se mide O, a excepción de la fase ZrO_{2x} . Nuevamente zonas aciculares ricas en Al. Transición "abrupta" en la concentración de Al entre las zonas acicular y α .	Valen los mismos comentarios que para la muestra 1030 °C, 42 horas en argón, pero se miden tenores de O de hasta el 55%.	Se mide O en todas las regiones metalográficas descritas. La concentración de O medida es fluctuante avanzando en el seno del metal (hasta un 25%at.).

III.2.2) Sistema Zr(Nb)-Al₂O₃

Muestra tratada a 1200 °C, 4 horas en argón, con pulido y ataque (reactivo 1).

Medidas con análisis de altura de pulso.

Las mediciones efectuadas sobre el borde de la alúmina volvieron a mostrar el efecto del redondeo sobre la concentración de O medida: se nota un error por defecto, conjuntamente con un total mayor al 100% en la sumatoria de las concentraciones en peso.

Llamaremos "zona reaccionada" a la banda que se distingue metalográficamente entre el metal y el cerámico, aunque esto no significa que las especies que migraron lo hicieron sólo en ella.

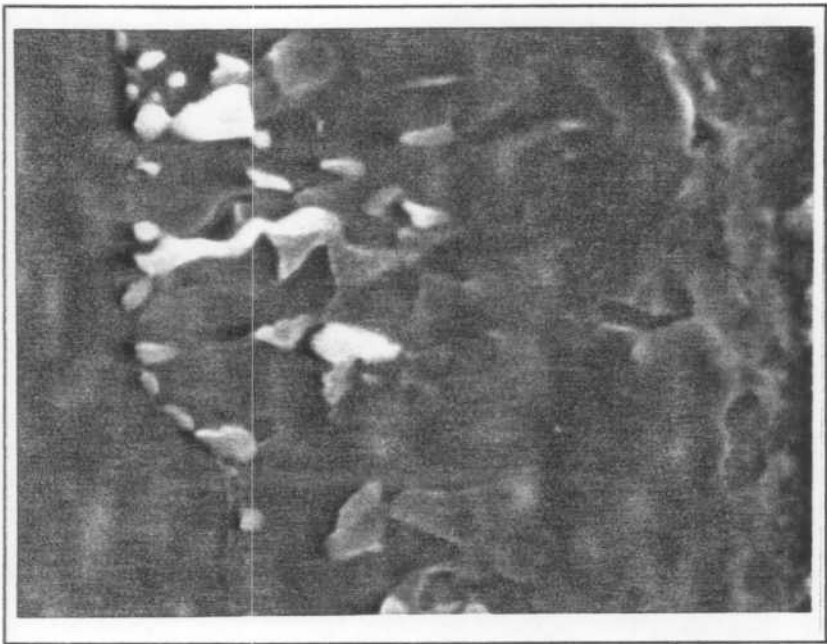


Figura III-8 a): Zona de contacto incluyendo zona reaccionada. M.E.B., 3200 x

↑
Al₂O₃

↑
Zona reaccionada

↑
Zr(Nb, Al)

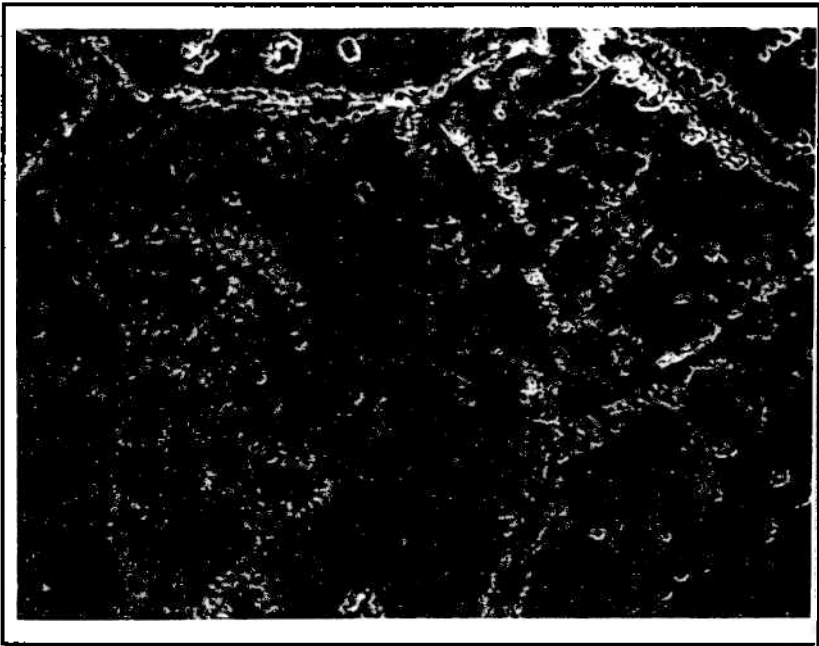


Figura III-8 b): Metal, próximo a la zona reaccionada. M.E.B., 400 x

En esta zona reaccionada (de menor ancho que la observada en el sistema $Zr-Al_2O_3$, a temperatura y tiempo comparables) se distinguieron metalográficamente a su vez:

i) precipitados de forma lenticular y tamaño aproximado entre 2 y 4 μm . Las mediciones efectuadas sobre los mismos arrojaron los siguientes resultados:

Precip.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al	43.3	38.19	42.73	49.37	41.04	43.81	46.95	40.95	35.72
Zr	46.35	48.53	47.06	44.93	48.63	45.89	46.58	48.38	54.48
Nb	10.35	12.72	10.21	5.698	10.33	10.29	6.46	10.67	9.8

No se detectó oxígeno.

En su estudio sobre el sistema $Zr-Nb-Al$ a $925^{\circ}C$, Hansen y Raman (21) (ver Capítulo I, Introducción), por medio de la técnica de difracción de rayos X, dan cuenta de la existencia de una fase de composición $Zr_{50}Al_{40}Nb_{10}$ y estructura cristalina tipo Zr_4Al_3 . Asimismo, observan que las fases Zr_4Al_3 y Zr_5Al_3 disuelven hasta un 16%at. de Nb. Las composiciones medidas sugieren la presencia de una fase similar a alguno de esos tipos.

Capítulo III: Resultados

ii) una fase cercana al límite entre la zona reaccionada y el metal. Se midieron las siguientes composiciones (normalizadas en % at.):

Punto	1	2	3	4	5
Al	33.96	33.15	33.37	33.88	32.87
Zr	55.11	57.53	56.42	56.38	56.6
Nb	10.93	9.32	10.2	9.74	10.52

También en este caso es posible asociar estas medidas con una extensión dentro del sistema ternario, esta vez de la fase Zr_2Al , extensión que efectivamente es encontrada a $925^{\circ}C$ en el trabajo citado.

iii) una fase "matriz", en la que están inmersos los precipitados mencionados en i), próxima a la Al_2O_3 . Se midieron las siguientes composiciones (ídem anterior):

Punto	1	2	3	4	5
Al	56.88	56	52.88	57.37	54.27
Zr	41.63	41.39	45.24	39.85	43.02
Nb	1.48	2.6	1.87	2.77	2.7

Aquí los resultados parecen sugerir una extensión dentro del sistema ternario de la fase Zr_2Al_3 , resultando una estructura del tipo $Zr_2Al_3(Nb)$ (21).

Es interesante observar, teniendo en cuenta estos últimos valores, que en las medidas presentadas en i) y debido al pequeño tamaño de los precipitados, pueden esperarse errores por defecto en el Nb y el Zr y por exceso en el Al.

Por su parte, dentro ya de la parte metálica del par, se midieron las siguientes composiciones:

Capítulo III: Resultados

a) sobre una banda diferenciada metalográficamente, cerca de la zona reaccionada (parte derecha, figura III-8 a)) :

Punto	1	2	3	4	5
Al	13.96	12.42	14.13	13.94	13.57
Zr	69.44	71.39	70.29	70.21	70.47
Nb	16.6	16.19	15.58	15.85	15.96

b) sobre una línea comenzando en el centro de un grano y terminando en el borde de grano:

Distancia al centro (μm)	0	2	4	5	7	9 (b.g.)
Al	0	0.02	0.007	0.105	0.25	0.19
Zr	79.99	79.91	79.8	79.21	70.92	59.66
Nb	20	20.07	20.19	20.69	28.83	40.14

Cuando se mide la composición en puntos situados en la banda a) pero progresivamente alejados de la zona reaccionada, se advierte que los contenidos de Nb y Zr crecen hasta alcanzar los valores nominales de la aleación (20%Nb) y el de aluminio decrece hasta prácticamente anularse (figura III-9). Este rango de composiciones sugiere fuertemente la presencia de la solución sólida bcc Zr(Nb) con Al disuelto. Con respecto a este último punto, cabe destacar que el trabajo de la referencia (21) señala como límite de solubilidad probable el 10% at. de Al, siempre a la temperatura estudiada por los autores (925 °C).

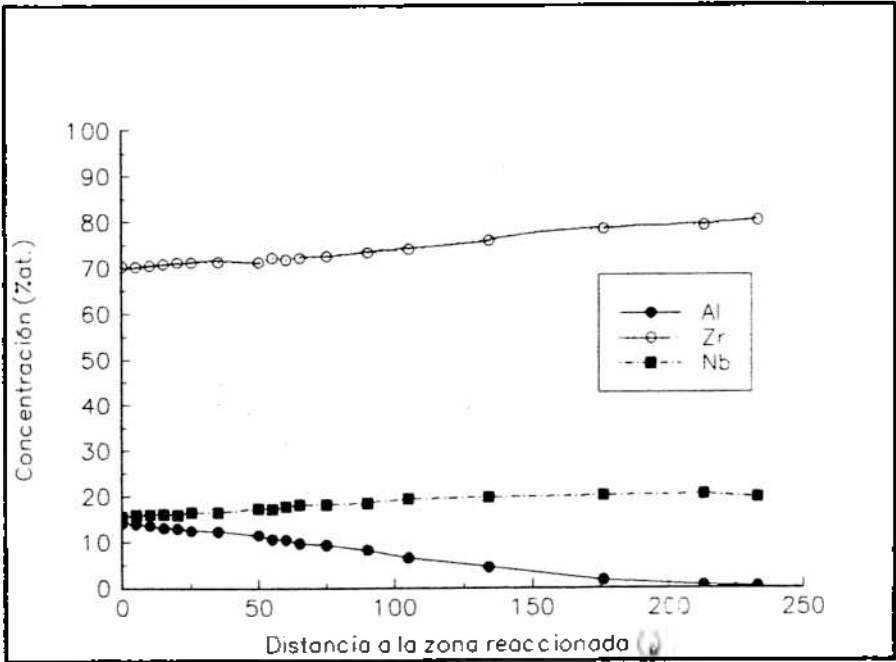


Figura III-9: Concentración vs. distancia a la zona reaccionada

c) Finalmente, sobre algunas zonas de tamaño pequeño y diferenciadas metalográficamente, en el interior de algunos granos, se detectó la presencia de oxígeno, aunque la dispersión en las concentraciones medidas fue muy grande.

Punto	1	2	3	4
Al	0.18	0.34	0.14	0.39
O	10.13	15.61	2.2	5.22
Zr	46.43	58.58	67.5	49.88
Nb	43.3	25.47	30.15	44.51

Es de notar que no se encontró en esta muestra una zona comparable a la denominada "acicular" en los apartados B), C) y E) de la sección 3.2.1..

En los puntos b) y c) del último párrafo se observan composiciones con un tenor llamativamente alto de Nb. Estos puntos han sido, en principio, descartados del análisis de

los resultados, estimándose que es necesario un mayor trabajo experimental para su evaluación.

Con respecto al seno del metal, debe mencionarse que se observaron fases nucleadas en los bordes de grano y en el interior de los mismos (figura III-8 b)). En el próximo párrafo se presentan mediciones sobre dichas fases.

Medidas con determinación de O por diferencia

Las determinaciones se efectuaron con la muestra en el siguiente estado metalográfico: pulido con diamante, ataque con una solución de ácido láctico (~50 %), ácido nítrico (~45 %) y ácido fluorhídrico (~5 %), seguido de un pulido vibratorio con una suspensión de MgO. Este procedimiento se empleó únicamente en esta ocasión.

a) Se determinó composición en dos columnas perpendiculares a la interfase, en la zona siguiente a la banda intermetálica y en puntos progresivamente alejados de la misma. A su vez, se midió varias veces en algunos puntos, para distintas condiciones de enfoque del microscopio óptico del equipo (es decir, desplazamiento vertical de la muestra). Los resultados indican:

- i) un perfil decreciente de concentración de Al en la región citada, con una extensión de aproximadamente 200 μm y valores máximos de 11-15 %at. Al, en el comienzo de dicha región (esto es, la zona más próxima a la interfase).
- ii) un perfil creciente de concentración de O con valores comprendidos entre 2 y 13 %at. O en el mismo rango anterior.

b) En el seno del metal, sobre las fases nucleadas en borde de grano e intragranularmente (figura III-8 b)), se midieron dos composiciones diferenciadas, ambas con Zr, Nb y O. Los valores obtenidos son los siguientes (normalizados en % at.) :

Capítulo III: Resultados

Punto	1	2	3	4	5	6	7
Zr	62.77	60.51	61.3	74.76	74.44	73.87	74.64
Nb	15.83	20.61	17.6	18.04	19.42	16.71	17.17
O	21.34	18.85	21.06	7.2	6.14	9.41	8.18

Las composiciones registradas sugieren, de acuerdo con los diagramas presentados en el capítulo I, sección 1.4, la posibilidad de que la fase α haya nucleado en esos sitios (ver Capítulo IV, Discusión)

En el próximo cuadro se detallan los principales resultados obtenidos para este sistema.

Muestra	Aspecto metalográfico	Microanálisis		
		Modo diferencial	Modo integral	O por diferencia
Zr(20%Nb)-Al ₂ O ₃ , 1200 °C, 4 horas, argón	Zona de contacto con la alúmina: capa reaccionada de menor espesor que en el caso del Zr puro. Seno del metal: fases diferenciadas en borde de grano e intragranulares.	Se identificaron, sobre la banda intermetálica, fases con composiciones semejantes a algunas de las informadas para el diagrama Zr-Nb-Al a 925 °C	No se realizaron mediciones	Se midió O en la zona siguiente a la banda intermetálica (solución sólida). Fases intragranulares y de borde de grano: posiblemente α

Capítulo IV: Discusión

IV.1) Introducción

La primera observación que debe hacerse en el análisis de los resultados obtenidos se refiere al alcance de cada una de las técnicas empleadas durante el curso del trabajo.

Evidentemente, la mayor parte de la información se ha recogido de las observaciones metalográficas y el microanálisis, debiendo juzgarse las experiencias con difracción de rayos X como complementarias y destinadas a confirmar aquéllas.

En efecto, de lo expuesto en el capítulo anterior y de las penetraciones típicas de rayos X en sistemas como los que se han estudiado⁴, se desprende que esta técnica será útil para caracterizar, en forma no destructiva (y con todas las dificultades explicitadas) sólo **determinadas** etapas de la reacción. Por ejemplo, los tratamientos efectuados a 1030°C y 1050 °C con duración de 1 hora permiten apreciar, tanto en la cara metálica como en la cerámica, picos correspondientes a fases producto. Sin embargo, en general su intensidad es pequeña, debido a que el volumen involucrado es minoritario. Para temperaturas o tiempos superiores (por ejemplo 1030 °C , 42 horas) los picos de las fases producto están mucho más definidos, pero la extensión de la zona reaccionada excede la irradiada. En estos casos, la alternativa es proceder al desbaste controlado de las sucesivas capas, con otras tantas mediciones de difracción, pero ello implica la pérdida de la muestra.

Por su parte, el microanálisis también parece insuficiente para caracterizar las primeras etapas de la reacción, debido a que en ellas las fases producto ocupan dimensiones (en una sección transversal) que están sobre o por debajo del límite de resolución espacial del equipo ($\sim 1 \mu\text{m}$). Sin embargo resultó una poderosa herramienta para analizar los siguientes estadios en el proceso de interacción metal-cerámico.

Como punto de partida para la discusión de los resultados tomaremos los obtenidos por microanálisis cuantitativo midiendo en modo diferencial. Por las razones expuestas en el

⁴ $\sim 10\mu$ en Zr puro, penetraciones mayores para el resto de las fases mencionadas

Capítulo IV: Discusión

capítulo II, Técnicas de análisis, se considera que éstos constituyen el conjunto de datos más confiable en cuanto a la determinación de contenidos de Zr, Al y O para tenores altos de este último elemento y en forma conjunta; si bien esta modalidad, como se comentó en dicho apartado, adolece del defecto de no permitir la medición de tenores bajos de O (la concentración umbral no pudo ser determinada) en las condiciones experimentales actuales.

Para las zonas de reacción que presentan fases producto intermetálicas en el sistema Zr-Al (o bien ZrO_2) este inconveniente no reviste importancia crítica por los siguientes motivos:

i) Es plausible suponer que los compuestos intermetálicos en este sistema admiten una cantidad **pequeña** de O en solución. Sólo se encontraron datos cuantitativos referidos al compuesto Zr_3Al_3 , que puede incorporar O hasta la composición $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{O}_{0.5}$ (28-29). Esto significa aproximadamente un 6%at. O; más allá de este valor comienzan a formarse ZrO_2 y Zr_3Al_2 . Además de este caso, debemos recordar los muy pequeños rangos de existencia de estas fases y la ausencia de compuestos ternarios en el sistema Zr-Al-O; por otra parte, no se ha reportado solubilidad detectable de N en ellas (12).

ii) Aún en el caso de refinar las condiciones experimentales, es muy difícil la detección de unos pocos porcientos atómicos de O cuando se encuentran presentes metales altamente absorbentes como Zr, Ti o Hf (30).

En cambio, para las zonas de solución sólida o tipo acicular, que podrían disolver -en principio- hasta un 33% at. de O, deben tomarse en cuenta las medidas obtenidas en las tres modalidades empleadas.

Otro tópico de carácter general se refiere a la gran inhomogeneidad observada en los procesos de reacción en las distintas regiones de las muestras analizadas. Cabe destacar que existen algunas variables experimentales, como preparación de la superficie cerámica y valor y distribución del campo de presiones aplicado al par metal-cerámico, que no fueron fijadas cuantitativamente.

Dichas variables podrían influir en la aparición de estas inhomogeneidades, pero se

considera que las condiciones de trabajo utilizadas en este estudio constituyen una aproximación más realista al problema de la interacción metal-cerámico desde un punto de vista tecnológico (por ejemplo, dos superficies sin especial preparación que entran en contacto accidentalmente a alta temperatura).

IV.2) Formación de las zonas de reacción

IV.2.1) Sistema Zr-Al₂O₃

En la página 82 se ofrece un resumen de los resultados más importantes presentados en el capítulo anterior.

Podemos clasificar las regiones reconocidas en las distintas muestras mediante el microanálisis cuantitativo en cuatro grupos: capas bifásicas (que pueden incluir o no ZrO₂), secuencias de fases intermetálicas correspondientes al sistema Zr-Al, regiones bifásicas de tipo acicular y soluciones sólidas. Este esquema general está en acuerdo con los antecedentes mencionados en el capítulo I, Introducción. Sin embargo, cuando se investigó en detalle cada uno de estos grupos, se encontraron diferencias con esos antecedentes.

IV.2.1.1) Capas bifásicas

La experiencia realizada a 1200 °C durante 4 horas es la que presenta un desarrollo más claro, desde el punto de vista metalográfico, de las diferentes capas involucradas en la interacción metal-cerámico. En ella se aprecian dos capas bifásicas, de las cuales la más próxima a la interfase inicial recuerda a la informada en (16), esto es, "precipitados" aislados en una matriz. En el presente estudio, esta matriz es una fase intermetálica de composición Zr₂Al₃. En (16) la fase mayoritaria en esta capa es la ZrO₂ y la fase intermetálica precipitada ZrAl₂, y se asocia dicha morfología -precipitados intermetálicos de composición ZrAl₂ embebidos en una matriz de ZrO₂- al establecimiento de un equilibrio termodinámico entre las dos fases en el diagrama temario Zr-Al-O.

Capítulo IV: Discusión

La segunda capa bifásica, existente sólo en nuestras experiencias, presentó composiciones que correspondían a las fases Zr_2Al y Zr_3Al_2 o Zr_5Al_3 y Zr_4Al_3 respectivamente, para distintas zonas de la muestra.

En las experiencias realizadas a 1030 °C y 1050 °C, para distintos tiempos, no se observó ninguna capa que presentara al mismo tiempo la morfología y composición de las citadas.

En dichas experiencias se reconoció, por el contrario, una región desprendida que contenía el óxido de Zr y algún compuesto intermetálico, pero situados uno junto al otro en una dada secuencia. Al mismo tiempo, se observaron en dichas muestras (ver por ejemplo figura III-5 b) capítulo III, Resultados) huecos de tamaño considerable en la región del borde metálico reaccionado y, en las experiencias de 1 hora de duración, una fina capa de ZrO_2 adherida al cerámico.

Con respecto al óxido de circonio, los resultados obtenidos indican un comportamiento complejo. En efecto, como se señaló en el capítulo anterior, el análisis de las experiencias realizadas a 1030 °C (1 hora y 42 horas) y 1050 °C (1 hora) indica que la capa de ZrO_2 crece con el tiempo -a esa temperatura- en un rango determinado de tiempos, pero para lapsos mayores (experiencia realizada a 1050 °C, 428 horas) no se registra un crecimiento correspondientemente mayor, sino una disminución de su espesor, a tal punto que en dicha experiencia no pudo ser detectada. A este respecto cabe señalar que los resultados informados por Gukelberger y Steeb (16) establecen un crecimiento de tipo parabólico para la capa bifásica que contiene a la ZrO_2 , en experiencias con duraciones comprendidas entre 1 y 64 horas.

Metodología				
Muestra	Aspecto metalográfico	Modo diferencial	Modo integral	O por diferencial
1030 °C, 1 hora, argón	Interfase: capa reaccionada con ZrO_2 , y algo intermetálico. Metal: banda con fase intermetálica sobre el borde (en regiones llamadas "protuberancias"); zona lisa a continuación.	Perfil: presencia de concentraciones de Al en zonas llamadas "protuberancias", paralelo a la interfase. Composiciones correspondientes a solución sólida $Zr(Al)$ en zona lisa.	No se realizaron mediciones.	No se realizaron mediciones.
1030 °C, 1 hora, vacío	Idem anterior. A continuación de la banda intermetálica se observa una zona monofásica (lisa), precedida en algunas regiones por una zona bifásica de aspecto tipo acicular.	Perfil: de concentración de Al suavemente decreciente dentro de la zona acicular (bifásica) o lisa (monofásica) (perpendicular a la interfase). No se mide O.	No se realizaron mediciones.	No se realizaron mediciones.
1030 °C, 42 horas, argón	Interfase: capa desprendida con ZrO_2 , y Zr_2Al_3 o ZrO_2 y Zr_2Al_3 alternativamente separada intermetálica. Metal: estructura de capas intermetálicas seguida de región bifásica con aspecto acicular.	Secuencias "ordenadas" y "anómalas" con respecto al diagrama binario $Zr-Al$. Transición "suave" en la concentración de Al entre las zonas tipo acicular y α . Se mide O en la zona acicular sólo con uno de los ataques usados. Zonas aciculares raras en Al en dicha región.	Se mide O en todas las regiones descriptas y en orientaciones intrínsecamente altas (hasta 40% at.) Sin embargo pueden considerarse las medidas en forma cualitativa.	No se realizaron mediciones.
1030 °C, 428 horas, argón	Interfase: no se aprecia ZrO_2 . Metal: estructura con dos capas intermetálicas, seguida de zona de solución sólida con grandes precipitados de Zr_2Al_3 .	No se detecta ZrO_2 , ni se mide O en las zonas descriptas. Perfil suavemente decreciente de concentración de Al en las regiones solución sólida con precipitación y α .	No se realizaron mediciones.	Idem modo diferencial. Se registra además un perfil de concentraciones de O sin tendencia definida (9-20 %at.) en las zonas de precipitación y α (metal). Existe una región donde se miden Al y O.
1200 °C, 4 horas, argón	Metal: dos capas bifásicas. 1a. capa: ZrO_2 precipitada en matriz de Zr_2Al_3 . 2a. capa: precipitados de un intermetálico en otro. A continuación, región bifásica con aspecto acicular y finalmente zona lisa (α).	No se mide O. a excepción de la fase ZrO_2 . Nuevamente zonas aciculares raras en Al. Transición "brusca" en la concentración de Al entre las zonas tipo acicular y α .	Valen los mismos comentarios que para la muestra 1030 °C, 42 horas en argón, pero se miden tenores de O de hasta el 55%.	Se mide O en todas las regiones metalográficas descriptas. La concentración de O medida es fluctuante avanzando en el seno del metal (hasta un 25%at.).
$Zr(20\%Nb)-Al_2O_3$, 1200 °C, 4 horas, argón	Zona de contacto con la alúmina: capa macinada (Zr,Al,Nb) de menor espesor que en el caso del Zr puro. Seno del metal: fases diferenciadas de borde de grano e intragranulares.	Se identificaron, en la banda intermetálica, fases con composiciones semejantes a algunas de las informadas para el diagrama $Zr-Nb-Al$ a 925 °C.	No se realizaron mediciones.	Se midió O en la zona siguiente a la banda intermetálica (solución sólida). Fases intragranulares y de borde de grano; probablemente α .

La observación efectuada sobre el crecimiento de la capa de óxido de circonio, al menos para las primeras etapas de la reacción, lleva a suponer que debe establecerse algún mecanismo para la continuación del proceso de descomposición de la alúmina *aún en presencia de la zirconia actuando como barrera*. En tal sentido, los autores citados proponen, en la referencia (17), que el proceso de descomposición puede continuar siempre que la capa de óxido de Zr esté en contacto con una fase capaz de disolver oxígeno; en ese caso la ZrO_2 actuaría como electrolito sólido.

IV.2.1.2) Secuencias de fases intermetálicas

Las secuencias de intermetálicos halladas pueden ser interpretadas con ayuda del diagrama de equilibrio Zr-Al pero recordando que se está en el marco de un sistema más complejo que incluye, entre otras, reacciones de oxidación y difusión de O.

Así, en el caso del par tratado a 1030 °C durante 42 horas no hay uniformidad en las series encontradas en distintos puntos de la muestra. Algunas exhiben el ordenamiento correspondiente al diagrama mencionado, presentado *todas* las fases de equilibrio a partir de una determinada y con contenidos decrecientes de Al a medida que nos alejamos de la interfase inicial. En otros casos se encuentran secuencias "anómalas", en alguno de los siguientes sentidos:

- i) una o varias de las fases de equilibrio del sistema Zr-Al está(n) ausente(s)
- ii) la serie presenta una fase que rompe el orden decreciente de los contenidos de Al con la distancia a la interfase. En particular, midiendo en modo diferencial, se encontraron capas de solución sólida Zr(Al) intercaladas entre fases intermedias, o bien diferencias pronunciadas en la concentración de la solución sólida entre la capa desprendida del metal (2.2% at. Al) y la zona vecina en el mismo (~10 % at. Al) (ver página 53, capítulo III, Resultados).

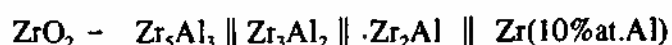
El efecto observado en i) podría ser interpretado en términos de una teoría de nucleación y crecimiento de fases intermedias en cuplas difusionales reactivas binarias, de acuerdo con lo discutido en el capítulo I, Introducción. Para probar esta afirmación deberían estudiarse las "energías libres impulsoras" para la formación de las fases que resultaron ausentes en alguna secuencia y estudiar el comportamiento de esas energías en un entorno de

Capítulo IV: Discusión

la temperatura de tratamiento térmico (1030 °C).

Para el caso ii) pueden considerarse dos fenómenos diferenciados:

ii a) Una fase de contenido mayor en Al crece en una "matriz" de fases de contenido menor. Por ejemplo, se encuentra la siguiente secuencia de capas intermetálicas, cerca de la zona desprendida que contiene ZrO_2 :

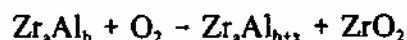


donde la fase Zr_3Al_2 (40 % at. Al) se encuentra entre las fases Zr_5Al_3 (37.5 % at. Al) y Zr_2Al (33.3 % at. Al).

En un estudio sistemático de la oxidación a alta temperatura en el sistema Zr-Al, Paljević (31) describe la aparición de secuencias del tipo



al someter **individualmente** a distintos compuestos intermetálicos a tratamientos térmicos de oxidación (conjuntamente, como es obvio, con diferentes capas de óxido). Este autor atribuye la formación de la capa más rica en Al al exceso de aluminio resultante de la oxidación **selectiva** del Zr, según una reacción del tipo



Esta oxidación selectiva tiene como excepción únicamente al compuesto $ZrAl_3$.

En nuestro caso, podría ocurrir que la capa rica en Al se formara como consecuencia del ingreso de O a la capa intermetálica en contacto con la ZrO_2 , provocando su descomposición y la consiguiente migración de ese elemento. Tampoco son descartables consideraciones del tipo de las efectuadas en el capítulo I con respecto a problemas de nucleación, antes mencionadas. En cualquier caso, es interesante notar que el hallazgo de este tipo de secuencia constituye una evidencia de que, para la muestra considerada, se está lejos de alcanzar el equilibrio de fases.

ii b) Una solución sólida (en las condiciones en que se midió, Zr(1-3%at. Al)) aparece intercalada entre dos capas de composición cercana a Zr_2Al . Es destacable que el valor de concentración de Al medido en esta solución sólida es notoriamente menor que el correspondiente al borde $\beta/\beta + Zr_2Al$ en el diagrama de equilibrio Zr-Al.

Esta configuración sugiere un crecimiento de la fase intermetálica a expensas de la solución sólida. También puede suponerse que el contenido de O en esta última, no medido en modo diferencial, provocó la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ a alta temperatura.

IV.2.1.3) Regiones tipo acicular y soluciones sólidas

i) Región bifásica tipo acicular

Como se expresó en el capítulo III, Resultados, esta zona -que sigue a la secuencia de fases intermedias- presentó características metalográficas distintivas, y pudo ser observada en las experiencias realizadas a 1050 °C, 1 hora en vacío; 1030 °C, 42 horas en argón y 1200 °C, 4 horas en argón.

La literatura existente da cuenta de la aparición de una morfología semejante en varios trabajos. Así, McPherson y Hansen, en su investigación sobre el sistema binario Zr-Al (8), informan haber observado lo que llaman estructuras "típicamente perlíticas" por enfriamiento lento de aleaciones con contenidos del 10 al 12 %at. Al desde temperaturas del orden de los 900-960°C, pero advierten que *el aspecto llamativamente eutectoideo no debe llevar a concluir que efectivamente existe un eutectoide en el sistema* (y los sucesivos trabajos sobre el sistema confirmaron que no lo hay en esa composición).

Por su parte, Hofmann, Markiewicz y Spino (18) asignan esta morfología (con composiciones entre 25 y 35% at. Al) al eutético existente a 1350 °C, 31% at. Al, reservando la denominación "estructura Widmanstätten" para la parte más alejada de la interfase de la capa involucrada. Sin embargo, ellos mismos señalan la dificultad de esta interpretación, pues encuentran indicios de este comportamiento "eutético" a temperaturas tan bajas como 1200 °C.

Capítulo IV: Discusión

Gukelberger y Steeb (16) llaman "B-Zr(Al)" a esta zona y, en base a análisis de microsonda y difracción de rayos X, postulan que se trata en realidad de una zona bifásica compuesta por α -Zr(Al) y Zr_3Al , formado peritectoideamente por enfriamiento desde la fase β .

En nuestras experiencias, si bien no se adoptó el procedimiento de llegar por desbaste hasta la región de interés para realizar experiencias de difracción de rayos X directamente sobre ella (esto implicaba la pérdida de la muestra), se pudo comprobar mediante el microanálisis el carácter bifásico de la misma. A este respecto es ilustrativo el perfil de concentraciones de aluminio mostrado en la figura III-5 d) (capítulo III, Resultados) y las medidas puntuales (realizadas con análisis de altura de pulso) presentadas en los apartados C) y E) de la sección 3.2 del mismo capítulo.

La concentración máxima de Al registrada en esta zona fue ~15%at. y ~17%at. para las muestras tratadas a 1030 °C, 42 horas y 1200 °C, 4 horas respectivamente. La concentración Zr 25%at. Al -esto es, Zr_3Al - sólo pudo ser identificada en unos pocos puntos en ambos casos.

Asimismo, sólo en una de las series de mediciones realizadas con análisis de altura de pulso se tuvieron evidencias de la presencia de oxígeno disuelto en las zonas interaculares. Otra posibilidad a tener en cuenta -debido a que las mediciones se realizaron en modo diferencial- es que **ambas** fases disuelvan este elemento en distinta cantidad, pero sólo sea detectado en una de ellas (la de contenido mayor). Recordemos que en la referencia (16) se contempla la disolución de oxígeno en la así llamada fase β -Zr(Al) (ver el apartado ii)).

Es difícil, de acuerdo con estos resultados, determinar en qué región del diagrama de fases del sistema ternario Zr-Al-O se encontró la zona que estamos analizando a las temperaturas ensayadas. Sin embargo, el aspecto metalográfico de la misma sugiere la presencia de la fase β a alta temperatura.

La comparación entre las regiones que hemos llamado de tipo acicular mostró asimismo que el espesor de las agujas es distinto en las muestras tratadas a 1030 °C y a 1200 °C (ver figuras III-5 c) y III-7 c), capítulo III, Resultados).

ii) Solución sólida α

En este apartado se encontraron también diferencias con los trabajos mencionados anteriormente. De acuerdo con los cortes isotérmicos que proponen para el sistema ternario Zr-Al-O a 1300 y 1130 °C respectivamente, Gukelberger y Steeb (17) establecen (y confirman explícitamente) la fase β como única región del diagrama que disuelve simultáneamente Al y O. La fase α -Zr(O) no admite, según su propuesta, contenido alguno de Al. Por su parte Hofmann, Markiewicz y Spino (18) coinciden con esta observación pero discrepan en el contenido de O medido a 1200 °C para esa fase (ver Capítulo I, Antecedentes). Ambos sitúan la banda α -Zr(O) a continuación de las zonas " β -Zr(Al)" y "aleación eutéctica Zr-Al" respectivamente, a la temperatura de 1200 °C.

En el presente trabajo, si bien las medidas de O mostraron ser particularmente dificultosas, *se encontraron resultados que indican la existencia de un rango de solubilidad ternaria en fase α , esto es, contenidos no nulos de Al en la región α -Zr(O)*. A ello concurren las medidas efectuadas en las modalidades integral y por diferencia sobre las muestras tratadas a 1030 °C, 42 horas; 1050 °C, 428 horas y 1200 °C, 4 horas.

En efecto, en esas muestras se detectó Al (en concentración decreciente a medida que nos alejamos de la interfase) en zonas cuyo aspecto metalográfico corresponde a α -Zr(O), esto es, granos grandes con bordes lisos, en donde se midió además O en la modalidad integral o bien se lo determinó por diferencia.

En los dos primeros casos la región que albergaría a esta solución sólida ternaria tiene una extensión apreciable (en la muestra correspondiente a 1030 °C, 42 horas se midieron anchos del orden de los 150 μm), mientras que en el último su tamaño es menor, debido a que la concentración de Al cae a un valor nulo en un rango de 6-9 μm a partir de lo que hemos llamado banda límite (ver figura III-7 a), capítulo III, Resultados) (excepcionalmente se midió 20 μm para dicho rango).

Es importante destacar que la presencia de granos α en el seno del metal constituye una evidencia indirecta del contenido de O en ellos (*como mínimo*, ~7%at. a 1030 °C, de acuerdo con el diagrama de equilibrio Zr-O, ver figura I-9)).

IV.2.2) Sistema Zr(20%Nb)-Al₂O₃

Los resultados obtenidos en este sistema se discuten con fines comparativos con respecto al sistema Zr-Al₂O₃.

Como se mencionó en el capítulo III, Resultados, la primera observación que llama la atención cuando se analiza metalográficamente la muestra lograda es el ancho -medido en forma perpendicular a la interfase- de la zona reaccionada, entendida como banda diferenciada mediante la microscopía. Este ancho es *menor* al de la muestra Zr-Al₂O₃ tratada en las mismas condiciones. Sin embargo, debe destacarse que *la distancia total de penetración del Al, a partir del borde del cerámico, es del mismo orden en ambas muestras, y que en el caso Zr(Nb) no se encuentra la zona denominada "acicular"*. El siguiente cuadro compara los espesores medidos en cada caso:

Muestra	Ancho zona reaccionada (intermetálicos)	Ancho de zona con migración de Al
Zr/Al ₂ O ₃ , 1200°C, 4 horas, argón	40-50 µm	140-150 µm (zona tipo acicular)
Zr(20%Nb)/Al ₂ O ₃ , 4 horas, argón	12-15 µm	~200 µm

Con respecto al análisis de las fases presentes, detalladas en el capítulo III, Resultados, se considera que valen también en este caso las observaciones realizadas con respecto a la medición de la concentración de oxígeno, esto es, cabe suponer que las fases ternarias de tipo intermetálico identificadas en el sistema Zr-Al-Nb disuelven una cantidad pequeña de ese elemento y que éste se localizará preferentemente en las zonas de solución sólida o bien en la forma de ZrO_{2-x}.

Ello -y el hecho de no haberse detectado, dentro de los límites de resolución de la microsonda, zonas con composiciones Zr-Al-O, sin Nb- permite, en una primera aproximación, separar las observaciones relativas al sistema cuaternario Zr-Nb-Al-O en observaciones correspondientes a dos subsistemas principales:

Capítulo IV: Discusión

- a) Sistema Zr-Nb-Al (con pequeñas cantidades de O)
- b) Sistema Zr-Nb-O (con contenidos bajos o nulos de Al)

a) Las composiciones correspondientes a este sistema se encontraron, como se detalla en el capítulo III, en la banda reaccionada que se encuentra en contacto con la alúmina. Dichas composiciones observan una gran semejanza con algunas de las informadas en la referencia (21), a la que hemos aludido en el mencionado capítulo, y pueden interpretarse como extensiones en el diagrama ternario de fases existentes en el diagrama binario Zr-Al. La comparación entre las zonas de formación de intermetálicos para los casos Zr-Al₂O₃ y Zr(Nb)-Al₂O₃ indicaría que el proceso de formación de estas fases es considerablemente más lento en el caso cuaternario que en el ternario.

b) Los diagramas Zr-Nb-O presentados en el capítulo I, Introducción, conjuntamente con el aspecto metalográfico mostrado en la figura III-8 b) y las composiciones determinadas por diferencia (aún concediendo a éstas sólo un valor cualitativo en cuanto a los contenidos de O) permiten suponer, en primera instancia, que la región correspondiente al seno del metal se encontró a alta temperatura en el campo bifásico $\alpha + \beta$. En este aspecto el sistema nuevamente se diferencia del caso Zr-Al₂O₃, que muestra mayoritariamente grandes granos de aspecto α -Zr en el interior del metal.

Capítulo V: Conclusiones

a) Conclusiones relativas al proceso de interacción metal-cerámico

Se verificó que el Zr presenta un carácter fuertemente reactivo frente a la Al_2O_3 , descomponiendo a este cerámico y originando la migración separada de las especies Al y O. Esta migración da origen a la formación de una compleja zona de reacción y difusión ternaria, una de cuyas características principales -en las condiciones experimentales en que se trabajó- es la no uniformidad para distintos sectores de una misma muestra. Dichas condiciones experimentales procuraron considerar situaciones de contacto sin especial preparación de las superficies (por ejemplo, contacto accidental de un tubo de Zircaloy con una barra de Al_2O_3 en un evento de accidente por pérdida de refrigerante, en algunos tipos de reactores nucleares).

Las morfologías encontradas en la zona de contacto metal-cerámico fueron complejas. Sin embargo, cabe suponer que el control de algunas variables de proceso (como preparación de las superficies de contacto del par, valor y distribución del campo de presiones aplicado, tipo de enfriamiento luego del tratamiento térmico, etc.) podría simplificar el problema.

b) Conclusiones relativas al diagrama de equilibrio Zr-Al-O

Se encontraron resultados que indican la existencia de un rango de solubilidad sólida ternaria en la esquina rica en Zr para distintas temperaturas, es decir, una solución sólida α -Zr(O) con contenidos de Al de hasta un 7% at. Esto contradice lo establecido previamente en la literatura al respecto para experiencias realizadas a las temperaturas de 1300 °C y 1130 °C.

La experiencia realizada con un tiempo de tratamiento prolongado (428 horas) a 1050 °C mostró que la morfología y composición de la zona *completa* de reacción para tiempos cortos a medios (hasta 40 horas) *no corresponde a una situación de equilibrio de fases*. Por ello esa información debe ser usada con precaución si se pretende establecer, por ejemplo,

cortes isotérmicos.

En las experiencias realizadas con tiempos de tratamiento térmico cortos o medios se encontró una zona -denominada en este trabajo "tipo acicular"- que ha suscitado controversia en cuanto su mecanismo de formación. Las mediciones efectuadas, conjuntamente con los diagramas de equilibrio binarios Zr-Al y Zr-O permiten descartar la formación en equilibrio de eutécticos o eutectoides binarios en dicha zona. Por otra parte, no se encontró evidencia de la formación de eutécticos ternarios.

c) Comparación entre los sistemas Zr-Al₂O₃ y Zr(20 % Nb)-Al₂O₃

Si bien sólo se realizó una experiencia con la aleación Zr(20%Nb), pudieron extraerse algunas conclusiones al comparar el comportamiento de ambos sistemas:

c₁) La zona de reacción en la aleación Zr(Nb) -esto es, la banda que contiene a las fases ternarias Zr-Al-Nb- tiene un espesor menor que la zona reaccionada en el sistema Zr, esto es, la banda que contiene a las fases intermetálicas Zr_xAl_y y a la ZrO₂.

c₂) La distancia total de penetración del Al es del mismo orden en ambos sistemas.

c₃) No se observó en el sistema Zr(Nb) una zona equivalente a la denominada "tipo acicular".

c₄) Las mediciones efectuadas con microsonda muestran la presencia en la zona de contacto metal-cerámico de fases intermetálicas con composiciones Zr_xAl_yNb_z similares a las encontradas previamente a la temperatura de 925°C por Hansen y Raman (21) en el sistema ternario Zr-Nb-Al. Asimismo, pudieron medirse valores para la concentración de Al en la zona de solución sólida Zr(Nb,Al) superiores a los sugeridos como límite de solubilidad en la mencionada referencia.

c₅) Para el tratamiento térmico efectuado se determinaron concentraciones de O en el seno del metal, distinguiéndose fases precipitadas -sin Al- en el borde de grano e intragranularmente. Las composiciones medidas, el aspecto metalográfico y los diagramas Zr-Nb-O existentes sugieren la presencia de la fase α en esos sitios.

d) Conclusiones relativas a las técnicas de análisis empleadas

Se comprobó que la difracción de rayos X, en las condiciones de preparación de las muestras utilizadas en este trabajo, proporciona una información limitada y de difícil interpretación si se utiliza en forma no destructiva. Una alternativa no destructiva para el estudio de las primeras etapas de la reacción podría ser la utilización de la técnica de difracción de rayos X rasantes sobre muestras convenientemente preparadas antes del proceso de interacción, esto es, con el mayor grado de planitud posible para ambas superficies.

Se pusieron de manifiesto las dificultades para medir O en forma cuantitativa con una microsonda electrónica en un sistema como el estudiado. En particular, las distintas modalidades empleadas resultaron complementarias pero no suficientes en las actuales condiciones de trabajo. Queda pendiente la implementación de una estrategia adecuada a cada modalidad para mejorar la detección de O.

Apéndice

A.1 Introducción: mediciones con microsonda electrónica

De acuerdo con lo expresado al comienzo de la sección 3.2 del Capítulo III, Resultados, se presenta a continuación y como ejemplo una parte de las medidas obtenidas para las concentraciones de Zr, Al y O en la muestra tratada a 1030 °C, 42 horas en argón (señalada con la clave "M12" en las hojas subsiguientes). La selección aquí mostrada comprende 134 mediciones de un total aproximado de 1000 efectuadas sobre todas las muestras analizadas. Las mediciones están numeradas y cada número comprende 3 conjuntos: en primer lugar aparecen las concentraciones en % en peso, corregidas por ZAF pero no normalizadas (esto significa que la suma de dichas concentraciones no necesariamente arroja un total del 100 %). En tercer lugar aparecen las concentraciones normalizadas al 100 % en % atómico. La magnitud σ/k (a continuación de la leyenda " σ/k ", en segundo término) da el error relativo porcentual con el que se midió la magnitud K, definida como el cociente entre la intensidad de la radiación medida sobre la muestra y la intensidad de la radiación medida sobre el patrón, para un elemento dado. El valor σ/k , en consecuencia, informa sobre la **precisión** de cada análisis, aunque debe tenerse en cuenta que esta precisión se refiere a un valor inicial, *no corregido por el método ZAF*.

Todos los resultados incluidos aquí fueron obtenidos en modo diferencial, es decir, utilizando análisis de altura de pulso para filtrar radiaciones extrañas que pudieran ingresar al monocromador de O.

A.2 Resultados

Se han seleccionado dos series: la primera consta de las mediciones numeradas 24 a 109 y la segunda, de las mediciones numeradas 1 a 49. La identificación de los puntos medidos es la siguiente:

1a. Serie:

1) Puntos 24 a 35: corresponden a mediciones efectuadas en distintos puntos de un sector de la llamada "capa reaccionada desprendida". Dicho sector presentaba regiones porosas y placas lisas. Se nota la influencia de la porosidad en el total analítico (suma de las concentraciones en peso, no normalizada).

2) Puntos 36 a 38 y 39 a 43: corresponden a dos series de mediciones efectuadas sobre una secuencia de bandas intermetálicas en la misma región de la muestra. Los puntos se eligieron sobre las distintas bandas observadas, avanzando hacia el metal. En la mayoría de los casos se observa un error por defecto en el total analítico; este error podría deberse a la topografía (la muestra estaba atacada), al uso del modo diferencial de medición-via la alteración de la relación pico-fondo-, o a ambas cosas.

3) Puntos 44 a 48: corresponden a una serie efectuada sobre una secuencia de bandas intermetálicas, en otra región de la muestra.

4) Puntos 49 a 59: corresponden a un barrido efectuado en pasos de $1\text{ }\mu\text{m}$ a partir de la primera banda intermetálica (borde del metal) en forma perpendicular a la interfase y hacia el seno del metal, cambiando de región con respecto a 3). En cada uno de los dos últimos pasos se avanzó $2\text{ }\mu\text{m}$.

5) Puntos 60 a 66: continuación del barrido desde el último de los puntos anteriores, pero ahora con pasos variables y del orden de varias decenas de μm , con el fin de establecer un perfil de concentración de Al con la distancia a la interfase. En cada uno de los dos últimos pasos se avanzó $100\text{ }\mu\text{m}$. Con respecto al total analítico, podría conjeturarse que en esta zona algún porcentaje del error por defecto se debe a la presencia de O, que no fue detectado por haberse trabajado en modo diferencial.

6) Puntos 67 a 71: corresponden a otra región de la capa reaccionada desprendida. Se observa que una morfología porosa (puntos 67 y 69) corresponde en este caso a una composición intermetálica (en otras zonas la porosidad resultó una característica de la capa de óxido ZrO_{2-x}).

7) Puntos 72 a 76: corresponden a una nueva serie de mediciones sobre una secuencia de bandas intermetálicas, en otro sector de la muestra. Los puntos 77 y 78 son repeticiones sobre zonas ya medidas.

8) Puntos 79 a 83: corresponden a mediciones en otro sector de la capa reaccionada

desprendida. Las composiciones de los puntos 79, 81 y 83 no corresponden a ninguno de los compuestos intermetálicos Zr_xAl_y , pero se aproximan a la del compuesto Zr_2Al_3 . El punto 82 se descarta por presentar un total analítico demasiado bajo.

9) Puntos 85 a 91: nueva secuencia sobre un conjunto de bandas intermetálicas. Los puntos 85, 86 y 91 corresponden a la misma banda. Lo mismo ocurre para los puntos (87 y 90) y (88 y 89).

10) Puntos 92 a 96: correspondientes a otra secuencia, también sobre un conjunto de bandas ubicado sobre el borde del metal. Es de notar la presencia de una banda $Zr(Al)$ ubicada entre las bandas intermetálicas; en este punto de medición el total analítico disminuye, lo cual lleva nuevamente a conjeturar la presencia de O.

11) Puntos 97 a 99: corresponden a una secuencia en otra región de la muestra, nuevamente sobre bandas intermetálicas. Los puntos 100 y 101 son repeticiones sobre la capa reaccionada desprendida.

12) Puntos 102 a 108: nueva secuencia de bandas intermetálicas. En particular, los puntos 107 y 108 fueron medidos sobre pequeñas regiones con aspecto metalográfico de precipitados. Los puntos 105 y 106 corresponden a la banda que contenía a esos precipitados.

2a. Serie:

1) Puntos 1, 48 y 49: corresponden a mediciones sobre la Al_2O_3

2) Puntos 2 a 6: corresponden a mediciones en un sector de la capa reaccionada desprendida. Los puntos se eligieron sobre las distintas bandas observadas, avanzando hacia el metal. El punto 6 se obtuvo sobre el borde del metal no desprendido en dicho sector. Para las composiciones de los puntos 2 y 3 vale el comentario hecho sobre los puntos 79, 81 y 83 de la primera serie.

3) Puntos 7 a 12: sobre otro sector de la capa reaccionada desprendida. En esta serie se observan totales analíticos con errores por exceso y defecto. El punto 12 se obtuvo sobre el borde del metal no desprendido en este sector.

4) Puntos 13 a 17: Idem caso 3), otro sector. El punto 17 corresponde a la zona acicular en el metal no desprendido.

5) Puntos 18 a 24: Idem caso 3), otro sector. Los puntos 21 y 24 se eligieron dentro de la misma banda. En los puntos donde se midió ZrO_{2-x} se nota la influencia del relieve en el total

analítico (puntos 13, 15 y 18).

6) Puntos 25 a 29: Idem caso 3), otro sector. Los puntos 25 y 26 corresponden a la zona porosa y los puntos 27, 28 y 29 a las tres capas siguientes respectivamente. El punto 25 puede ser descartado.

7) Puntos 30 a 35: corresponden a una secuencia que involucra la capa reaccionada desprendida y las dos primeras bandas intermetálicas sobre el borde del metal no desprendido (puntos 34 y 35). En todos los casos se atribuye el error por defecto en el total analítico a efectos del relieve de la muestra.

8) Puntos 37 a 41: corresponden a mediciones efectuadas en la zona acicular, revelada tenuemente con el reactivo 1. Es de destacar la composición Zr_3Al medida en el punto 39.

9) Puntos 42 a 47: corresponden a mediciones aisladas en puntos que presentaban morfología de precipitados, en o cerca de la zona acicular. Nuevamente se destaca la composición Zr_3Al del punto 42. El punto 45 se descarta pues se midió con un aumento insuficiente.

		M(12)						del metal (19)	
		22	23	24	25	26	27	28	
Al		14.131	2.748	0.248	0.078	0.019	0.009	0.000	
O		0.000	0.000	15.345	17.385	16.390	16.840	18.468	
Zr		75.266	93.890	71.202	66.698	72.905	75.457	74.965	
		89.397	96.638	86.795	84.161	89.314	92.306	93.433	
Al	sig/k	0.5	1.0	2.9	4.2	5.1	5.5	5.4	
O	sig/k	6.0	5.1	3.8	3.8	3.8	3.6	3.7	
Zr	sig/k	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
Al		38.829	9.005	0.525	0.160	0.038	0.018	0.000	
O		0.000	0.000	54.842	59.681	56.153	55.984	58.414	
Zr		61.171	90.995	44.633	40.159	43.809	43.998	41.586	
		29	30	31	32	33	34	35	
Al		6.152	0.007	12.028	12.761	0.088	0.635	0.971	
O		0.000	17.809	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Zr		89.404	76.290	77.809	82.103	96.054	95.212	95.739	
		95.556	94.106	89.837	94.864	96.142	95.847	96.710	
Al	sig/k	0.7	5.5	0.5	0.5	3.8	2.0	1.6	
O	sig/k	5.7	3.6	6.4	7.1	4.4	4.6	4.7	
Zr	sig/k	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	
Al		18.874	0.012	34.323	34.446	0.308	2.206	3.315	
O		0.000	57.093	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Zr		81.126	42.895	65.677	65.554	99.692	97.794	96.685	
		36	37	38	39	40	41	42	
Al		13.345	11.186	2.986	13.964	16.446	11.613	3.178	
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Zr		78.077	84.752	94.065	79.944	85.004	84.971	95.355	
		91.422	95.938	97.051	93.908	101.450	96.584	98.533	
Al	sig/k	0.5	0.6	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	
O	sig/k	6.9	6.5	5.0	7.4	8.0	6.7	5.1	
Zr	sig/k	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
Al		36.622	30.855	9.693	37.128	39.543	31.603	10.127	
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Zr		63.378	69.145	90.307	62.872	60.457	68.397	89.873	
		43	44	45	46	47	48	49	
Al		12.325	19.131	14.952	14.783	11.684	3.164	18.387	
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Zr		87.452	80.684	81.401	80.751	85.471	93.973	81.242	
		99.777	99.815	96.353	95.534	97.155	97.137	99.629	
Al	sig/k	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	
O	sig/k	7.1	7.8	7.5	7.2	7.0	5.1	5.1	
Zr	sig/k	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	

	32.271	44.494	38.309	38.230	31.609	10.219	43.348
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	67.729	55.506	61.691	61.770	68.391	89.781	56.652
	= 37	Capa externa (antes de poner)	siguiente capa	Idem anterior	Capa siguiente (antes del 2º)	Capa siguiente	10 capa antes de poner
	50	51	52	53	54	55	56
	17.478	16.217	14.956	12.730	11.025	6.919	3.680
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	81.763	83.282	83.810	81.656	85.511	88.629	93.460
	99.241	99.499	98.766	94.386	96.536	95.548	97.140
sig/k	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.7	0.9
sig/k	8.0	7.4	7.4	6.8	6.1	5.9	5.3
sig/k	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	41.951	39.697	37.629	34.514	30.357	20.880	11.749
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	58.049	60.303	62.371	65.486	69.643	79.120	88.251
	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$
	57	58	59	60	61	62	63
	3.221	3.143	3.132	2.087	1.689	1.604	1.329
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	93.705	95.407	92.449	95.336	92.935	95.145	94.558
	96.926	98.550	95.581	97.423	94.624	96.749	95.887
sig/k	1.0	1.0	1.0	1.2	1.3	1.3	1.4
sig/k	5.4	5.4	5.5	5.0	4.9	5.0	4.7
sig/k	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	10.412	10.021	10.276	6.890	5.798	5.392	4.537
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	89.588	89.979	89.724	93.110	94.212	94.608	95.463
	$\frac{1}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{2}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{3}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{60}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{20}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{20}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{40}{\mu} \rightarrow (M)$
	64	65	66	67	68	69	70
	0.990	0.592	0.249	12.958	13.967	10.856	15.185
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	94.697	94.191	93.144	81.825	83.915	71.677	78.631
	95.687	94.783	99.393	94.783	97.882	82.533	93.816
sig/k	1.6	2.0	2.8	0.5	0.5	0.6	0.5
sig/k	4.7	4.7	4.7	6.4	6.7	6.1	7.7
sig/k	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1
	3.413	2.079	0.841	34.870	36.008	33.864	39.499
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	96.587	97.921	99.159	65.130	63.992	66.136	60.501
	$\frac{60}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{100}{\mu} \rightarrow (M)$	$\frac{100}{\mu} \rightarrow (M)$	porosa, desprendida	Idem ant. placa lisa	Bien porosa	Zona exterior luego de porosa
	71	72	73	74	75	76	77
	12.993	17.315	12.855	10.947	10.718	3.089	15.501
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	81.428	79.752	81.836	85.786	85.613	93.555	79.470
	94.421	97.067	94.691	96.733	96.331	96.644	94.971

Al	sig/k	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	1.0	0.5
O	sig/k	6.1	7.6	6.7	6.9	6.5	5.1	7.6
Zr	sig/k	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Al		35.042	42.330	34.687	30.139	29.737	10.041	39.739
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr		64.958	57.670	65.313	69.861	70.263	89.959	60.261
		poroso	Zona externa largo de Zona des.	Siguiente cabo	Siguiente 2 cabo	Idem ant.	Siguiente cabo	Idem 73
		78	79	80	81	82	83	84
Al		12.178	26.538	13.238	26.500	7.967	26.264	13.164
O		0.000	0.000	0.000	0.000	2.338	0.000	0.000
Zr		78.864	70.109	81.351	66.545	56.579	70.987	81.332
		91.042	96.647	95.089	93.045	66.884	97.251	94.496
Al	sig/k	0.5	0.4	0.5	0.4	0.7	0.4	0.5
O	sig/k	6.4	7.5	6.7	8.2	5.7	7.6	6.6
Zr	sig/k	1.1	1.1	1.0	1.1	1.2	1.1	1.0
Al		34.300	56.135	35.350	57.380	27.811	55.572	35.368
O		0.000	0.000	0.000	0.000	13.766	0.000	0.000
Zr		65.700	43.865	64.650	42.620	58.423	44.428	64.632
		Placa lisa dentro de Zona porosa	Lenteja dentro de Zona des.	Zona des- prendida	Contigua a ser	No	Vicina a 81	Zona lisa en cabo desprend
		85	86	87	88	89	90	91
Al		15.243	16.044	12.575	11.267	11.190	12.253	14.941
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr		77.639	78.401	83.991	88.286	86.252	81.842	79.618
		92.882	94.445	96.566	99.553	97.442	94.095	94.559
Al	sig/k	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5
O	sig/k	7.8	7.5	7.0	6.7	6.7	6.9	7.8
Zr	sig/k	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Al		39.895	40.893	33.606	30.141	30.488	33.606	38.817
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr		60.105	59.107	66.394	69.859	69.512	66.394	61.183
		1 ^a capa en el metal (Zr Al)	Otro dem 85	Siguiente Zona Zr Al	Siguiente Zr Al	Otro dem 88	Otro dem 87	Otro dem 85
		92	93	94	95	96	97	98
Al		20.322	14.056	0.805	11.755	11.686	16.164	14.361
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr		81.295	86.581	93.793	85.707	85.264	79.036	86.293
		101.617	100.637	94.598	97.462	96.950	95.200	100.654
Al	sig/k	0.5	0.5	1.8	0.5	0.5	0.5	0.5
O	sig/k	7.6	6.7	4.3	7.2	7.0	7.6	6.6
Zr	sig/k	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Al		45.803	35.436	2.821	31.680	31.665	40.878	36.006
O		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr		54.197	64.564	97.179	68.320	68.335	52.12	64.564
		Zona externa	Siguiente	Siguiente	Siguiente 7 ^a Al	Otro dem	Zona exten	Siguiente (Zr Al)

sig/k	0.5	0.5	1.8	0.5	0.5	0.5	0.5
sig/k	7.6	6.7	4.3	7.2	7.0	7.6	6.6
sig/k	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

45.803	35.436	2.821	31.680	31.665	40.878	36.006
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
54.197	64.564	97.179	68.320	68.335	59.12	59.12
Zona externa en metal		Siguiente	Siguiente	Otro idem	Zona externa	Siguiente (3, Al ₂ O ₃)
99	100	101	102	103	104	105
13.531	0.144	13.678	16.295	14.537	12.419	11.298
0.000	14.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
83.282	75.179	82.486	79.402	79.345	83.540	86.997
96.813	89.349	96.164	95.697	93.882	95.959	98.295

sig/k	0.5	3.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
sig/k	6.9	3.8	6.6	7.3	7.5	6.8	6.8
sig/k	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

35.455	0.314	35.922	40.962	38.249	33.448	30.509
0.000	51.383	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
64.545	48.304	64.078	59.038	61.751	66.552	69.491
Siguiente (Zr ₅ Si ₂ Al ₃₋₄)	Floco hso en porosa	Ultra placa idem	1ª Zona en el metal	2ª Zona	3ª Zona	4ª Zona
106	107	108	109			
11.835	12.476	11.734	3.775			
0.000	0.000	0.000	0.000			
89.157	85.532	84.477	93.244			
100.992	98.058	96.211	97.019			

sig/k	0.6	0.5	0.5	0.9
sig/k	6.5	7.1	6.9	5.4
sig/k	1.0	1.0	1.0	1.0

30.976	33.014	31.955	12.038
0.000	0.000	0.000	0.000
69.024	66.986	68.045	87.962
Otro idem	PP en Zona 106	Otro pp	No va

length, atomic concentration & sig/k

1	2	3	4	5	6	7
53.990	54.749	50.614	53.654	51.755	54.003	53.326
50.621	51.481	50.383	51.874	50.669	51.950	53.615
0.000	0.055	0.000	0.000	0.045	0.024	0.000
104.611	106.285	100.997	105.528	102.469	105.977	106.941

Sobre la Al₂O₃

H (12)

1	2	3	4	5	6	7
52.530	29.192	26.999	0.203	13.439	3.327	0.016
47.715	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	17.034
0.042	75.859	71.463	98.566	88.499	96.084	70.296
100.287	105.051	98.462	98.769	101.938	99.411	87.346

sig/k	0.4	0.4	0.4	3.0	0.5	0.9	5.0
sig/k	2.7	7.9	7.7	4.3	6.3	5.4	3.6
sig/k	20.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1

39.492	56.541	56.087	0.692	33.923	10.481	0.033
60.498	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	57.992
0.009	43.459	43.913	99.308	66.077	89.519	41.975
<i>Al₂O₃</i>	<i>Zona oscura</i>	<i>Zona oscura</i>	<i>Capa oscura</i>	<i>Intermedias</i>	<i>Metal</i>	<i>Zona porosa</i>
	<i>entre 2 y 4</i>	<i>a 2</i>		<i>Zr₂Al₃</i>		

8	9	10	11	12	13	14
13.400	16.470	12.821	0.674	3.210	0.007	0.029
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	11.154	0.000
82.941	87.135	84.445	101.860	98.556	77.101	97.358
96.341	103.605	97.266	102.534	101.766	88.262	97.387

sig/k	0.5	0.5	0.5	2.0	1.0	5.0	4.4
sig/k	6.5	6.6	6.1	4.3	5.1	4.0	4.3
sig/k	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

35.325	38.989	33.918	2.188	9.920	<i>Zr₂Al₃</i>	0.018	0.099
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		45.134	0.000
64.675	61.011	66.082	97.812	90.080		54.789	99.901
<i>Placa lisa,</i>	<i>Idem contigua</i>	<i>Idem cont.</i>	<i>Idem cont.</i>	<i>Sobre el</i>	<i>Zona lisa</i>	<i>Zona oscura</i>	
<i>contigua a 7</i>	<i>a 8 hacia el</i>	<i>a 9 hacia</i>	<i>a 10 hacia</i>	<i>metal</i>	<i>clara al óptico</i>	<i>al óptico</i>	
<i>hacia el met</i>	<i>metal Zr₂Al₃</i>	<i>el met. Zr₂Al</i>	<i>el met</i>		<i>en capa reacción.</i>		
15	16	17	18	19	20	21	
0.006	11.733	2.997	0.218	22.879	13.443	1.735	
16.683	0.000	0.000	15.428	0.000	0.000	0.000	
73.329	84.032	96.147	68.420	73.740	84.476	98.433	
90.018	95.765	99.144	84.066	96.619	97.919	100.168	

sig/k	5.2	0.5	1.0	3.0	0.4	0.5	1.3
sig/k	3.8	6.5	5.1	4.1	6.8	6.5	4.5
sig/k	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0

0.012	32.067	9.532	0.468	51.195	34.980	5.623	
56.462	0.000	0.000	55.986	0.000	0.000	0.000	
43.526	67.933	90.468	43.546	48.805	65.022	CAMEGA	
<i>Anterior de</i>	<i>18 capa</i>	<i>Metal</i>	<i>Zona porosa</i>	<i>Siguiente</i>	<i>Siguiente</i>	<i>Siguiente</i>	
<i>anterior, Zona</i>	<i>luego de</i>	<i>(Zr₂Al)</i>		<i>capa (lisa)</i>	<i>capa (lisa)</i>	<i>capa</i>	
<i>porosa (próxima)</i>	<i>a (Zr₂Al)</i>			<i>Zr₂Al₃</i>	<i>Zr₂Al₃</i>		
22	23	24	25	26	27	28	
12.351	3.358	0.720	0.077	0.134	17.918	11.899	
0.000	0.000	0.000	7.866	14.502	0.000	0.000	
89.396	98.618	88.692	41.729	72.182	82.133	85.407	
101.747	101.976	89.412	49.672	86.818	100.051	97.306	

sig/k	0.5	0.9	1.9	4.6	4.8	0.6	0.7
sig/k	6.5	5.1	4.1	5.3	5.2	10.1	9.1

sig/k	0.5	0.9	1.9	4.6	4.8	0.6	0.7
sig/k	6.5	5.1	4.1	5.3	5.2	10.1	9.1
sig/k	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.2

31.837	10.322	2.669	0.301	0.292	42.447	32.019
0.000	0.000	0.000	51.647	53.235	0.000	0.000
68.163	89.678	97.331	48.052	46.473	57.553	67.981

Siguiente capa Zr, Al	Siguiente capa	Idem Zr	Zona porosa	Otro (Zona porosa)	Siguiente capa Zr, Al	Siguiente capa
----------------------------	-------------------	--------------	-------------	-----------------------	-------------------------------	----------------

29	30	31	32	33	34	35
4.990	11.813	23.789	11.056	0.319	10.450	9.829
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
92.355	81.989	67.072	82.147	95.150	78.059	83.774
97.345	93.802	90.861	93.203	95.469	88.509	93.603

sig/k	1.1	0.7	0.5	0.7	3.5	0.7	0.7
sig/k	7.0	7.2	9.6	8.1	5.5	9.0	8.3
sig/k	1.2	1.3	1.4	1.2	1.2	1.3	1.2

15.445	32.756	54.527	31.271	1.120	31.157	28.400
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
84.555	67.244	45.473	68.729	98.880	68.843	71.600

Zona porosa	Zona porosa Zr, Al	Siguiente capa Zr, Al	Siguiente capa Zr, Al	Siguiente capa	Capa borde en metal luego de plástico	Siguiente capa, sobre metal
-------------	-------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------	---	--------------------------------

36	37	38	39	40	41	42
3.392	3.589	5.158	9.202	3.188	3.066	8.581
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
95.241	97.919	96.564	89.085	94.850	94.214	97.671
98.633	101.508	101.722	98.287	98.038	97.280	96.252

sig/k	1.2	1.2	1.0	0.8	1.2	1.3	0.8
sig/k	6.9	7.1	6.7	7.8	6.7	6.7	7.2
sig/k	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2

10.745	11.024	15.295	25.883	10.203	9.912	24.863
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
89.255	88.976	84.705	74.117	89.797	90.088	75.137

Otra zona sobre metal	Aguja en zona "recl."	Zona interagujas	Zona tipo aguja Zr, Al	Zona inter	tipo 39, para roseta	En el metal pp: zona alargada
--------------------------	--------------------------	---------------------	-----------------------------	------------	-------------------------	----------------------------------

43	44	45	46	47	48	49
11.944	3.928	6.131	13.045	12.729	52.025	54.069
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	50.503	51.556
88.769	91.393	93.193	83.195	84.348	0.000	0.000
100.713	95.321	99.324	96.240	97.077	102.528	105.625

sig/k	0.7	1.1	0.9	0.7	0.7	0.4	0.4
sig/k	8.8	6.9	7.0	9.0	8.9	3.3	3.3
sig/k	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	28.9	33.3

31.266	12.688	18.195	34.645	33.784	37.920	38.342
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	62.080	61.658
68.734	87.312	81.805	65.355	66.216	0.000	0.000

tipo de rosca redonda M(14)	tipo roseta	NO VA	pp continuar	Otro pp.	Al_2O_3	Al_2O_3
--------------------------------	-------------	-------	-----------------	----------	-----------	-----------

A.3 Comentarios sobre las mediciones con microsonda electrónica

A.3.1: Evaluación del total analítico

Como se mencionó en el capítulo III, las mediciones cuyo total analítico se aparta pronunciadamente de la banda 98-102 % pueden ser, en algunos casos, consideradas; incluso cuantitativamente.

Entre las causas para este apartamiento, en el caso del sistema que aquí se examina-muestra atacada, conteniendo los elementos Zr, Al, O, mediciones en el modo diferencial-pueden citarse:

i) **Efectos de relieve:** comprenden el efecto de masa, el de absorción y el de fluorescencia (25)

ia) El efecto de masa ocurre porque el volumen excitado en la muestra depende de la inclinación local de la superficie. La inclinación tiende a aumentar el número de electrones retrodifundidos, lo cual produce un decremento en la emisión de los rayos X. Este efecto **siempre** tiende a disminuir la intensidad medida en una superficie con relieve con respecto a la medida en una superficie plana patrón.

ib) El efecto de absorción ocurre al variar, de acuerdo a la topografía local en el punto de impacto del haz, el camino de absorción que recorren los rayos X en la muestra. Dependiendo de las condiciones de posicionamiento del haz y del detector y del tamaño de los "accidentes de relieve", el efecto de absorción puede conducir a aumentar o disminuir la emisión de rayos X relativa a un patrón plano.

ic) El efecto de fluorescencia tiene relevancia en el análisis cuantitativo de pequeñas partículas, porque la emisión por fluorescencia originada en la partícula es sólo una pequeña parte del total con respecto a un blanco considerado en volumen; ello conduce a la disminución de la emisión de rayos X característicos en comparación con un blanco en volumen.

Cuando el efecto de masa es el dominante (por ejemplo, para partículas de tamaño menor a 3 μm y una energía de haz de 20 keV) la emisión de rayos X de todas las energías es afectada similarmente y el procedimiento de normalización resulta confiable. Cuando las dimensiones y elementos a medir son tales que el efecto de masa predomina sobre las líneas de rayos X de alta energía y el de absorción sobre las líneas de baja energía, el procedimiento de normalización puede conducir a errores considerables (25).

Un ejemplo de ello podría mostrarse en los pares de puntos (31 y 32), (67 y 69) (1a. serie) y (2 y 3) (2a. serie), obtenidos en zonas de aspecto metalográfico similar (placas lisas en el caso de los puntos (31 y 32) y (2 y 3), regiones porosas en el caso de los puntos (67 y 69)), que observan totales analíticos marcadamente diferentes pero composiciones normalizadas muy similares.

No ocurre lo mismo, en cambio, con los puntos 24 a 28, 30 y 100 de la primera serie, obtenidos en zonas porosas, en lo cuales se da una dispersión importante tanto en las concentraciones normalizadas como en los totales analíticos.

Es posible conjeturar entonces que *los efectos de relieve afectan las concentraciones determinadas en mayor medida en el caso de la medición de elementos livianos y con baja intensidad detectada, como el O (medición conjunta de Zr y O) que en el caso de la medición de elementos más pesados y con mayor intensidad detectada (medición conjunta de Zr y Al).*

ii) Efecto de la modalidad de medición:

El hecho de haber utilizado el modo diferencial para tratar de suprimir radiaciones superpuestas con la línea O- $K\alpha$ inhibe, como ya se mencionó, la detección de tenores bajos de ese elemento. Ello redundaría, entonces, en un error por defecto en el total analítico en algunos casos; sin embargo la relación Zr/Al permanece inalterada.

A.3.2: Sensibilidad de las mediciones

La sensibilidad analítica es la habilidad para distinguir, para un dado elemento, entre dos concentraciones próximas C y C'. De acuerdo con la referencia (25), la sensibilidad

analítica para un grado del 95% de confianza puede ser aproximada, cuando cada una de las concentraciones C y C' tiene su propio error pero se descuentan para ambas los errores instrumentales, por la expresión

$$\frac{C-C'}{C} (\%) = \frac{2.33 (100)}{\sqrt{n \langle N \rangle}}$$

siempre que <N> (número promedio de cuentas de rayos X del elemento de interés en la muestra) sea mucho mayor que <N_F> (número promedio de cuentas de rayos X del fondo en la muestra). n es el número de mediciones.

Para una sensibilidad analítica del 1% debe entonces obtenerse un número mayor o igual a 54290 cuentas acumuladas, n<N>. En nuestro caso n = 1, y el orden de magnitud de la cantidad de cuentas acumuladas en el tiempo de medición utilizado (10 segundos) es:

Zr: ~17000 para una zona intermetálica; ~20000 para una zona de solución sólida
 Al: ~36000-38000 para una zona intermetálica; ~7500 para una zona de solución sólida

lo que arroja sensibilidades analíticas del orden de

Zr: ~1.78 % para una zona intermetálica; ~1.65 % para una zona de solución sólida
 Al: ~1.23%-1.19 % para una zona intermetálica; ~2.7% para una zona de solución sólida

respectivamente.

Referencias

- (1) J. Philibert, "Atom Movements, Diffusion and Mass transport in solids", Les Éditions de Physique, Segunda Edición, París, 1991.
- (2) J.S. Kirkaldy, L.C. Brown, "Diffusion Behaviour in Ternary, Multiphase Systems", Can. Metall. Q., **2**, 1, 89-115, Ene-Mar 1963
- (3) "Binary Phase Diagrams", editado por T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett y H. Baker, American Society for Metals (1986)
- (4) D.W. Budworth, "An introduction to ceramic science", Pergamon Press, Primera Edición, (1970)
- (5) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Segunda Edición (1963)
- (6) A. Peruzzi, J.P. Abriata y J. Murray, "The Al-Zr System", J. Phase Equilibria, **13**, 3, 277-291 (1992)
- (7) H. Okamoto, "Al-Zr" (update), J. Phase Equilibria, **14**, 2, 259-260 (1993)
- (8) D.J. McPherson y M. Hansen, "The System Zr-Al", Trans. ASM, **46**, 354-374 (1954)
- (9) M. Potzschke y K. Schubert, "On the Construction of some T⁴B³ Homologous and Quasihomologous Systems. II The Ti-Al, Zr-Al, Hf-Al, Mo-Al and some Ternary Systems", Z. Metallkd., **53**, 8, 548-561 (1962), en alemán
- (10) C.G. Wilson, D. Sams y T.J. Renouf, "The Crystal Structure of Zr₅Al₃", Acta Crystallogr., **12**, 947-948 (1959)
- (11) L. Edshammar y S. Andersson, "Studies on the Zr-Al and Hf-Al Systems", Acta Chem. Scand., **14**, 1, 223-224 (1960)
- (12) J.C. Schuster, J. Bauer y J. Debuigne, "Investigation of Phase Equilibria related to Fusion Materials: I. The Ternary System Zr-Al-N", J. Nucl. Mat., **116**, 131-135 (1983)
- (13) N.J. Clark y E. Wu, "Hydrogen Absorption by M₅X₃ Phase Zr-Al Compounds", J. Less Common Met., **142**, 145-154 (1988)
- (14) J.P. Abriata, R. Versaci y J. Garcés, "The O-Zr System", Bull. Alloy Phase Diagrams, **7**, 2, 116-124 (1986)

- (15) A. Gukelberger y S. Steeb, "Diffusion Weldings within the Zr-Al-O Ternary System at Temperatures between 1000 and 1300 °C. Part 1. Zr-Zr₂Al₃ Couple", *Z. Metallkd.*, **69**, 4, 255-260 (1978)
- (16) Idem anterior, "Part 2. Zr-Al₂O₃ Couple", *Z. Metallkd.*, **69**, 6, 385-393 (1978)
- (17) Idem anterior, "Part 3. Compatibility of the Couples Al₂O₃-(Zr-Al) alloys, ZrO₂-(Zr-Al) alloys and Al₂O₃-ZrO₂", *Z. Metallkd.*, **69**, 7, 462-469 (1978)
- (18) P. Hofmann, M. Markiewickz y J. Spino, "Chemical interactions between Al₂O₃, which is used in burnable poison rods, and Zircaloy-4 up to 1500°C", *J. Nucl. Mat.*, **166**, 287-299 (1989)
- (19) G.R.Fischer, L.J. Manfredo, R. N. McNally y R. C. Doman, "The Eutectic and Liquidus in the Al₂O₃- ZrO₂ System", *J. Mat. Science*, **16**, 3447-3451 (1981)
- (20) J.P. Abriata y J.C. Bolcich, "The Nb-Zr System", *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, **3**, 34- (1982)
- (21) R.C. Hansen y A. Raman, "Alloy Chemistry of σ (B-U)-related Phases. III. σ -Phases with non Transition elements", *Z. Metallkd.*, **61**, 2, 115-120 (1970)
- (22) M.K. Asundi, S.P. Garg, P. Mukhopadhyay, G. P. Tiwari y A. Saroja, "The Niobium-Oxygen-Zirconium System", *J. Alloy Phase Diagrams*, **2**, 2, 141-148 (1986)
- (23) G.F. Bastin, F.J.J Van Loo y G. D. Rieck, "On the Texture in the δ (Fe-Zn) Layer formed during Hot Dipping Galvanizing", *Z. Metallkd.*, **67**, 10, 694-698 (1976)
- (24) G.V. Kidson y G.D. Miller, "A Study of the Interdiffusion of Aluminum and Zirconium", *J. Nucl. Mat.*, **12**, 1, 61-69 (1964)
- (25) J.I. Goldstein y coautores, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Plenum, Segunda Edición, 1992
- (26) Gustavo L. Vigna, "Caracterización puntual de los materiales por microsonda electrónica", P.M.M./A-128/93
- (27) C.J. Rosa, "Evaluation of Oxygen Partition in a three-Phase β -Zirconium-Oxygen Alloy", *J. Less Comm. Met.*, **15**, 183-191 (1968)
- (28) S.J. Kim, R. J. Kematick, S.S. Yi y H.F. Franzen, "On the Stabilization of Zr₃Al₃ in the Mn₃Si₃- type Structure by Interstitial Oxygen", *J. Less Comm. Met.*, **137**, 55-59 (1988)

- (29) T. Larsson, Y. Andersson, S. Rundqvist, R. Tellgren, N. J. Clark y E. Wu, "The Crystal Structure of Pure and Deuterated $Zr_5Al_3O_{0.5}D_x$ ($x = 0, x = 2.7$)", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 179, S. 217-224 (1993), 229-236.
- (30) G. F. Bastin y H.J.M. Heijligers: "Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen", Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science, University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (1989)
- (31) M. Paljević, "High Temperature Oxidation Behaviour in the Zr-Al System", *J. of Alloys and Compounds*, **204**, 119-126 (1994)