

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Estudio cuantitativo y caracterización microestructural de
aleaciones metálicas base Zr de interés nuclear en sistemas
metaestables binarios de grado comercial ^(*)**

por Licenciado Mayco David Décima

Director
Dr. Claudio Ariel Danón
Dr. Carlos Ararat Ibarguen

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

República Argentina
27 de mayo de 2025

 CC BY-NC-SA 4.0

Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International

Estudio cuantitativo y caracterización microestructural de aleaciones metálicas base Zr de interés nuclear en sistemas metaestables binarios de grado comercial © 2025 por Mayco David Décima, Claudio Ariel

Danón y Carlos Ararat Ibarguen se distribuye bajo una Licencia Creative Commons

Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International [Licencia Creative Commons](#)

[Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 International.](#)

A mi, mis ambiciones y anhelos.

Agradecimientos

Este trayecto comenzó con una llamada telefónica con el Dr. Manuel Iribarren, mientras yo estaba disponible entre clases de matemática en algún Instituto Secundario. Agradezco profundamente que se me haya dado la oportunidad de formarme en uno de los Institutos de CNEA; estar en esta instancia de mi formación como profesional y científico es el resultado de un cúmulo de esfuerzos, por lo que no puedo dejar de dedicar estas palabras a las personas que me ayudaron a que esto sea posible. Quiero agradecer a mi familia por el apoyo incondicional en esta etapa: mi mama Hilu, mis hermanos Nao, Lihue y Alejo, mis tías Mariel y Vivi -quien me apoyó y hospedó cuando llegué a Buenos Aires-, mi abuela Betty y mis primos Mica, Panchi, Tuti y a mi papá Sergio y mi tío Ruben. Además quiero agradecer a la Universidad Nacional de Córdoba y en particular a la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, ya que sin el acceso a estudios públicos, gratuitos y de excelente calidad, este camino no sería posible. Quiero agradecer al Instituto Prof. Jorge Sabato y sus profesores, quienes me dedicaron tiempo valioso para enseñarme las bases de la Ciencia de Materiales; a la Comisión Nacional de Energía Atómica por el financiamiento que me permitió llevar a cabo este trabajo con dedicación exclusiva y por permitirme disponer de las instalaciones y laboratorios del Centro Atómico Constituyentes. Gracias a mis compañeros/as de cursada de la Maestría con quienes aprendimos, compartimos y sobrevivimos a materias intensas. Sobre todo quiero dejar un agradecimiento enorme para el Dr. Claudio Ariel Danón, quien me dirigió en este trabajo, que me motivó un sinnúmero de veces durante el trayecto, de quien aprendí muchísimo, no sólo en calidad de profesional sino en calidad de persona, quien me mostró que la curiosidad es un motor muy poderoso y que, gracias a eso, me encontré con gusto leyendo papers más de una noche a las dos de la mañana. Quiero agradecer también a mi Director Dr. Carlos Ararat Ibarguen y la Dr. Maria Ines Luppo quienes me aportaron en los temas que manejan con expertiz, tanto en materia de discusión como en pragmatismo.

Mayco

Resumen

En este trabajo se estudiaron, utilizando diferentes técnicas experimentales, aleaciones base Zr de interés nuclear con contenido de impurezas de grado comercial, a saber, Zr 8,6 % wt. Al, Zr 8,97 % wt. Al y Zr 1 % wt. Nb. Algunas de estas aleaciones se investigaron en el estado as-received y luego de un tratamiento térmico específico. El objetivo principal establecido en primera instancia fue evaluar los alcances y limitaciones de dos de los métodos comúnmente utilizados para estimar fracciones de fase en estructuras multifásicas complejas, esto es, el análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X y el análisis de imagen, comparando además entre sí ambas metodologías. Para ello, se caracterizaron muestras utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los difractogramas obtenidos fueron refinados por el método de Rietveld a través del software MAUD. Como resultado del procesamiento de los patrones de difracción, se obtuvieron fracciones de fase volumétricas que fueron comparadas con las fracciones de área determinadas por análisis de imagen; estas últimas fueron obtenidas mediante la aplicación del software ImageJ. En las aleaciones bifásicas se comprobó un excelente acuerdo entre ambos métodos de cuantificación. Para los casos de aleaciones multifásicas, ambos métodos proveen fracciones de fase que deben ser examinadas en detalle según cada caso en particular y, en algunos casos, es primordial el conocimiento previo de las microestructuras estudiadas. Por otra parte, los resultados experimentales obtenidos en la primera fase de la tesis mostraron evidencias -inesperadas- de la presencia de una fase amorfa en el estado de recepción de las aleaciones Zr-Al. En vista de ello, se decidió profundizar el análisis de dichas evidencias, programándose un conjunto de experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y observaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el propósito de esclarecer dichos indicios. Finalmente, la aplicación articulada de las técnicas DRX, DSC y TEM condujo a sugerir muy fuertemente la presencia de una fase amorfa en dichas aleaciones e identificarla con la composición química Zr_3Al .

Palabras claves: Aleaciones base Zr, Método Rietveld, amorfo, análisis de imagen.

Abstract

In this work, nuclear-grade Zr-based alloys with commercial-grade impurity content were studied using different experimental techniques, namely, Zr 8,6 % wt. Al, Zr 8,97 % wt. Al, and Zr 1 % wt. Nb. Some of these alloys were investigated in their as-received state and after a specific heat treatment. The main objective initially set was to evaluate the capabilities and limitations of two commonly used methods to estimate phase fractions in complex multiphase structures, namely, phase quantification by X-ray diffraction (XRD) and image analysis, also comparing both methodologies. To this end, samples were characterized using X-ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The obtained diffraction patterns were refined using the Rietveld method through the MAUD software. As a result of processing the diffraction patterns, volumetric phase fractions were obtained and compared with area fractions determined by image analysis; these were obtained using the Image J software. In the biphasic alloys, an excellent agreement between both quantification methods was found. For the multiphase alloys, both methods provided phase fractions that need to be examined in detail according to each particular case, and, in some cases, prior knowledge of the studied microstructures is essential. On the other hand, the experimental results obtained in the first phase of the thesis showed unexpected evidence of the presence of an amorphous phase in the as-received state of the Zr-Al alloys. In view of this, it was decided to deepen the analysis of these evidences, scheduling a series of Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests and Transmission Electron Microscopy (TEM) observations aimed at clarifying these indications. Finally, the integrated application of the XRD, DSC, and TEM techniques strongly suggested the presence of an amorphous phase in these alloys and identified it with the chemical composition Zr_3Al .

Keywords: Zr-based alloys, Rietveld method, amorphous phase, image analysis.

Índice general

Interés Técnico por el Circonio y sus aleaciones	9
Objetivos	10
1. Introducción y Fundamentos	11
1.1. Los elementos Circonio, Aluminio y Niobio	11
1.2. El sistema Zr-Al	12
1.3. El sistema Zr-Nb	16
1.4. Difracción de rayos X en cristales	18
1.4.1. Factor de estructura para un plano de red	18
1.4.2. Reflexión de rayos X en cristales pequeños	19
1.4.3. Efecto de la temperatura	21
1.4.4. Difracción de rayos X en sólidos amorfos	21
1.5. Análisis de imagen	23
1.5.1. Método de Youden-Steiner	26
1.6. Difracción de rayos X (DRX)	28
1.6.1. Difractómetro	28
1.6.2. Tubo de rayos X	30
1.6.3. Texturas: Orientaciones cristalinas al azar y orientaciones preferenciales.	31
1.6.4. Textura: Funciones ODF y PDF	32
1.6.5. Modelo armónico para muestras texturadas	34
1.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
1.7.1. Principios básicos	35
1.7.2. Sustracción de la Zeroline	37
1.7.3. Sustracción de la Baseline	38
2. Métodos experimentales	40
2.1. Materiales	40
2.2. Preparación de las muestras	41
2.2.1. Análisis de imagen y Difracción de rayos X (DRX)	41
2.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	42
2.2.3. TEM: preparación de láminas delgadas	45
2.3. Equipos experimentales utilizados	46
2.4. Procedimientos	51
2.4.1. Difracción de rayos X (DRX)	51

2.4.2.	Método de Rietveld	52
2.4.3.	MAUD	54
2.4.4.	Calorimetría Diferencial de Barrido	55
2.4.5.	Microscopía Electrónica de Transmisión	59
3.	Resultados y discusión	60
3.1.	Difracción de rayos X (DRX)	60
3.1.1.	Zr 8,6 % wt. Al	61
3.1.2.	Zr 8,6 % wt. Al - TT	70
3.1.3.	Zr 8,97 % wt. Al	73
3.1.4.	Zr 8,97 % wt. Al - TT	77
3.1.5.	Zr 8,97 % wt. Al - TT a 1050 °C durante 137 horas	80
3.1.6.	Zr 1 % wt. Nb	83
3.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	86
3.2.1.	Zr 8,6 % wt. Al	89
3.2.2.	Zr 8,97 % wt. Al	95
3.3.	Análisis de imagen	101
3.3.1.	Zr 1 % wt. Nb	101
3.3.2.	Zr 8,6 % wt. Al	106
3.3.3.	Zr 8,97 % wt. Al	112
3.3.4.	Zr 8,97 % wt. Al- TT a 1050 °C durante 137 horas	117
3.3.5.	Zr 8,6 % wt. Al - TT	118
3.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión	124
3.4.1.	Zr 8,97 % wt. Al preparada a -33 °C	125
3.4.2.	Zr 8,97 wt. Al preparada a -50 °C	133
4.	Conclusiones	137
	Trabajos futuros	141

Interés Tecnológico por el Circonio y sus aleaciones

Consideraciones generales

El circonio (Zr) es un material significativo interés tecnológico en la industria nuclear, principalmente por su baja sección eficaz de absorción de neutrones térmicos si se lo compara con otros metales comunes. Además, este metal posee una gran afinidad por el oxígeno y por el nitrógeno, siendo capaz de disolverlos en su red o formar junto con dichos elementos compuestos de alta estabilidad. Los óxidos de circonio poseen gran dureza y se adhieren notablemente a la matriz metálica.

Industrias como la cerámica, la química y la industria nuclear han aprovechado las potencialidades tecnológicas mencionadas anteriormente, aunque, para la industria nuclear, el mayor interés por el Zr proviene de la posibilidad de introducir aleantes convenientes para la fabricación de diversos componentes que mantienen la baja sección eficaz de absorción de neutrones térmicos.

Los reactores de fisión PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*) o BHW (*Boiling Heavy Water Reactor*) utilizan componentes fabricados con materiales cuya función es proteger el combustible contra la corrosión del refrigerante, mientras que simultáneamente proveen superficies aptas para intercambio calórico y sirven de soporte estructural. En condiciones normales de servicio estos componentes se utilizan a 300°C y 110 bar (PWR y PHWR), mientras que en casos extremos de pérdida de refrigerante, la vaina protectora del combustible nuclear debe soportar hasta 800 °C. Por esto, el Zr suele utilizarse para vainas protectoras y elementos estructurales en reactores tipo PHWR y BHW en vista de las propiedades mencionadas anteriormente; en particular por su alta resistencia a la corrosión a las temperaturas y presiones de operación.

Aleaciones base Zr para reactores nucleares de fisión: Zircalloy's, Zr-Nb y Zr-Al

Los primeros reactores nucleares para propulsión de submarinos utilizaban originariamente vainas de Zr sin aleantes (aunque conteniendo impurezas), y debido a la inconsistencia en el grado de pureza del material, se obtenían propiedades disímiles respecto a la corrosión y a la resistencia mecánica. La búsqueda permanente de mejoras en la resistencia a la corrosión, sin disminuir la resistencia mecánica, en componentes de Zr, llevó a incorporar elementos como Sn, Fe o Nb en las aleaciones destinadas al uso nuclear.

En los reactores tipo PHWR donde se controla la química del refrigerante la familia denominada

Zircaloy (Zry2 y Zry4) suelen tener un desempeño satisfactorio si se manufacturan con la textura apropiada. Sin embargo, en los reactores PHWR tipo CANDU (*Canadian Deuterium Uranium*) la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad geométrica requeridas por el tubo de presión imponen, por diseño, sobrepasar la resistencia de los Zircalloys [1].

Por esto, otra familia de aleaciones que cobró relevancia en la fabricación de componentes nucleares es la asociada a las aleaciones Zr-Nb. El hecho de que la constitución de aleaciones Zr-Nb sea más rica en cantidad de fases posibles (α , β , ω , α') y su microestructura más diversa que la de los Zry's (mayoritariamente α y una menor fracción de intermetálicos) constituye el motivo por el que las primeras tienen más posibilidades para su adaptación y optimización ante diferentes exigencias. Por ejemplo, el hecho de que la fase β disuelva más elementos como Fe, Cr y Ni (difusores rápidos, formadores de eutécticos y fases vítreas) y estabilizadores de esta fase, permite controlar mejor la eventual precipitación de intermetálicos en Zr-Nb que en los Zry's.

Un tercer grupo de materiales de potencial uso en la industria nuclear que despertó interés en los años '70 y '80 del siglo pasado está constituido por las aleaciones Zr-Al. Gran parte de la atención recibida por este grupo de aleaciones se focalizó en el compuesto intermetálico Zr_3Al (cúbico con estructura $L1_2$) que es estable en regiones con composiciones mayores al 1 % at. Al y temperaturas mayores a 600 °C. Este compuesto presenta un buen grado de ductilidad debido a sus cinco sistemas de deslizamiento independientes $\{111\}\{110\}$ y se ha demostrado que permanece dúctil a temperatura ambiente. Schulson [2] fue el pionero en formar mezclas cercanas a esta composición en 1970's con el fin de utilizarlo como material estructural en reactores nucleares de fisión.

El compuesto intermetálico Zr_3Al

La fase intermetálica Zr_3Al se forma a 1020 °C vía una reacción peritectoide entre β -Zr y Zr_2Al . Debido a que la solubilidad de cualquier exceso de Zr o Al en el compuesto no es completa, y a la considerable lentitud de la cinética de la reacción, las muestras resultantes de la preparación de esta fase contienen ineludiblemente α -Zr o Zr_2Al en la microestructura; dichas fases se observan en las regiones inter e intragranular respectivamente. La mezcla de Al en cantidades mayores a 7,8 % wt. Al incrementa la fracción de fase del compuesto intermetálico hexagonal Zr_2Al por encima del 10 %, lo que disminuye la elongación a temperatura ambiente. Una deficiencia de Al, por el contrario, disminuye la fracción de Zr_2Al e incrementa la ductilidad. Se ha formulado la hipótesis de que la morfología de la región intergranular (α -Zr) contribuye a la ductilidad del material, análogamente al compuesto intermetálico Ni_3Al , que se vuelve dúctil a temperatura ambiente mediante el dopaje con boro. Se cree que al dopar Ni_3Al con boro se induce la formación de una fase cúbica desordenada centrada en las caras (fcc) en el borde de grano. Por lo tanto, en Zr_3Al , una disminución en el contenido de Al lleva a la formación de α -(Zr,Al) en los límites de grano, aumentando la ductilidad.

Por otra parte, la ductilidad del material es altamente dependiente del estado de la superficie. Por ejemplo, para un material pulido con concentraciones de Al de 8,6 % wt. puede llegar a 30 % hasta la falla a temperatura ambiente, mientras que, si hay concentradores de tensión como marcas de maquinación o abrasión, la elongación hasta la rotura es menor a 5 %.

Aplicaciones potenciales a reactores nucleares de fusión

Para operaciones en servicio a largo plazo (mayores a 1000 h) a temperaturas elevadas (500-700 °C) la fase Zr_3Al puede exhibir crecimiento de grano y existen estudios sobre la dependencia de

las propiedades mecánicas de este compuesto en función del tamaño de grano y la temperatura. Luego de un envejecimiento durante 1000 horas a temperaturas entre 800 y 1000 °C se midió una disminución de 650 a 180 MPa en el límite elástico de resistencia a temperatura ambiente. Esto correspondió a un aumento del tamaño de grano de 1,6 a 65 μm lo que reduce la capacidad de la aleación de ser usada para la construcción del manto reproductor en reactores de fusión. Trabajos adicionales muestran que puede haber cierta resistencia al crecimiento de grano entre temperatura ambiente y 600 °C debido al mecanismo de dislocación Kear-Wilsdorf, también observado en otros materiales con estructura $L1_2$. Si se puede demostrar esta resistencia al crecimiento de grano a temperaturas entre 500 y 700 °C durante tratamientos térmicos prolongados, la aleación base Zr_3Al cumpliría los requisitos como material estructural en el manto reproductor.

Se ha observado que en aleaciones de $\alpha\text{-Zr}$ con concentraciones de hasta 9 % at. Al laminadas en caliente a 920 °C no hay precipitación de Zr_3Al mientras que por encima de esa concentración sí se observan precipitados. Se demostró un efecto de fortalecimiento significativo de hasta 1200 MPa en la tensión de fluencia máxima en las aleaciones con concentración de 9 % at. Al. La retención de fluencia fue buena hasta 12 % at. Al con elongaciones de hasta 8 %.

En aleaciones Zr-Al con composiciones 6,8-7,8 % wt. de Al las tasas de creep térmico reportadas presentan una mejora respecto al ZIRLO^{TM} y Zr 2,5 % wt. Nb, siendo suficientemente bajas para su uso a temperaturas menores a 550 °C. En composiciones entre 8,5-9,3 % wt. Al disminuye en un orden de magnitud y para 8,8-9,1 % wt. Al la tasa de fluencia es comparable a la que presenta el acero de bajo nivel de activación de EUROFER 97 a temperaturas cercanas a 650 °C. Sin embargo en ese rango de contenido de Al esta aleación presenta problemas con su ductilidad y esto puede ser un factor limitante para el mecanizado de componentes aptos para un módulo de manto reproductor.

Otro inconveniente planteado para el uso de las aleaciones Zr-Al en entornos acuosos es la susceptibilidad a la corrosión de estos materiales, debido a que la fase $\alpha\text{-(Zr,Al)}$ adquiere una morfología susceptible a este tipo de degradación, y un aumento en su fracción en volumen de esta fase los hace más susceptible a ese fenómeno. Estos materiales, por ende, pueden ser más adecuados para su uso con algún refrigerante no acuoso. El Al tiene un papel clave en la mejora de la resistencia a la corrosión frente a refrigerantes plomados, mediante la formación de una capa de Al_2O_3 , aunque la mayor afinidad del Zr por el O puede priorizar la formación de ZrO_2 .

Al irradiar con e^- , iones ligeros o pesados y neutrones al precipitado Zr_3Al desde temperatura ambiente a 400 °C se observa que la estructura se desordena inicialmente y luego a fluencias mayores, amorfiza. El desorden se asocia al swelling (hinchado) inducido por irradiación (5 %), el cual es inversamente proporcional a la temperatura de irradiación. Un recocido posterior a 575 °C durante una hora permite la recuperación completa del daño.

Objetivos

En esta tesis se abordó el análisis microestructural de dos aleaciones Zr-Al y una aleación Zr-Nb enfocando los esfuerzos del trabajo en lograr una descripción cuantitativa de las fases presentes en estados metalúrgicos específicos, mediante la medición de fracciones en volumen de dichas fases. Para desarrollar este primer objetivo se propuso el empleo de dos metodologías comúnmente utilizadas para tal fin, a saber, el método de Rietveld aplicado a experimentos de difracción de rayos X y el análisis de imagen aplicado a micrografías de las aleaciones estudiadas, también, fueron discutidos los alcances y limitaciones de cada una de ellas. Sin embargo, durante el desarrollo de la secuencia experimental prevista, se obtuvieron indicios de la posible (e inesperada) presencia de una fase amorfa en las muestras en el estado de recepción de las aleaciones Zr-Al. Estos indicios motivaron la formulación de un segundo objetivo: corroborar la presencia de dicha fase e identificarla. Se diseñó una serie de experimentos ad hoc, orientados a la caracterización de las muestras estudiadas los cuales mostraron conforme avanzó el trabajo que el alcance del segundo objetivo formulado es intrínsecamente necesario para una correcta evaluación microestructural en este caso.

Capítulo 1

Introducción y Fundamentos

1.1. Los elementos Circonio, Aluminio y Niobio

La información básica de los elementos Zr, Al y Nb fue extraída parcialmente del libro "Materials science and engineering: an introduction" de Callister Jr. y col.[3].

Circonio (Zr):

El circonio es un elemento metálico de transición que pertenece al grupo IV A de la tabla periódica ($Z = 40$), junto con el titanio y el hafnio. Presenta una transformación alotrópica $\alpha\text{Zr} \leftrightarrow \beta\text{Zr}$ a $863\text{ }^{\circ}\text{C}$. La fase estable a baja temperatura αZr posee una estructura hexagonal compacta (hcp), la cual es estable entre 0 y 1139 K y la de alta temperatura $\beta\text{-Zr}$, tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc); es estable entre 1139 K y su punto de fusión a $1855\text{ }^{\circ}\text{C}$ o bien 2128 K. Sometiéndolo a presiones altas (superiores a 22 Kbar) a temperatura ambiente una tercera fase alotrópica denominada ω es estable cuya estructura es hexagonal (hcp). Su densidad a temperatura ambiente es $6,49\text{ g/cm}^3$. La configuración electrónica del circonio es $[\text{Ar}]4d^25s^2$. Su radio atómico es de $1,60\text{ \AA}$.

Aluminio (Al):

El aluminio es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre. Es el elemento número 13 de la tabla periódica ($Z = 13$) y corresponde al grupo IIIA de dicha tabla. Su temperatura de fusión es de $660,45\text{ }^{\circ}\text{C}$. A bajas temperaturas su estructura es cúbica centrada en las caras (fcc) similar a la del cobre (Cu), del grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Su densidad a temperatura ambiente es $2,70\text{ g/cm}^3$. Su configuración electrónica es $[\text{Ne}]3s^23p^1$ y su radio atómico es $1,43\text{ \AA}$.

Niobio (Nb):

El niobio es el elemento número 41 de la tabla periódica ($Z = 41$), pertenece al grupo VB de la misma, al igual que el Tantalio. Dicho periodo está relacionado a metales de transición. Presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) del grupo espacial $Im\bar{3}m$, similar al Tungsteno (W).

Su densidad a temperatura ambiente es $8,578 \text{ g/cm}^3$ y su punto de fusión ($2473 \text{ }^\circ\text{C}$) es de los más altos de los elementos de la tabla periódica, sólo excedido por el tungsteno, renio, osmio, tantalio, molibdeno y carbono. Su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^45s^1$ y su radio atómico es $1,46 \text{ \AA}$.

1.2. El sistema Zr-Al

En esta sección se expone una recopilación de toda la información actualizada sobre el sistema de equilibrio Zr-Al. Este resumen está basado en el trabajo de Rkia Tamim y Kamal Mahdouk [4], en el cual se evalúa la consistencia del diagrama de fases experimental publicado por Janghourban y col. [5]. Los primeros trabajos en donde se estudió el sistema Zr-Al fueron llevados a cabo por Fink y Willey [6] en la zona rica en aluminio mediante análisis térmico, en calentamiento y enfriamiento. Estos autores reportan un diagrama de fase parcial en el cual ocurre una reacción peritética entre una fase líquida (L), la solución sólida (Al) y ZrAl_3 , la cual se puede sintetizar como $L + \text{ZrAl}_3 \leftrightarrow (\text{Al})$; esta ocurre a una temperatura de $660,8 \text{ }^\circ\text{C}$. La zona rica en aluminio del presente diagrama esta basada en estos trabajos. Posteriormente McPherson y Hansen [7], mediante técnicas metalográficas conjuntamente con análisis térmico estudian el rango completo de composiciones del diagrama de equilibrio. Acorde a esto se encuentran nueve compuestos: Al_2Zr , que funde de manera congruente a una temperatura de $(1645 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$; ZrAl , Zr_3Al y Zr_2Al que son formados por reacciones peritectoides, Zr_5Al_3 , Zr_2Al y Zr_3Al_2 que funden peritéticamente. Además se encuentran tres reacciones eutécticas en el equilibrio: $L \leftrightarrow \beta \text{ Zr} + \text{Zr}_5\text{Al}_3$, a una temperatura de $1350 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\approx 29,5 \text{ at } \% \text{ Al}$, $L \leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Al}_4 + \text{Zr}_2\text{Al}_3$ a una temperatura de $1485 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ y una composición $\approx 49 \text{ } \% \text{ at. Al}$ y $L \leftrightarrow \text{ZrAl}_2 + \text{ZrAl}_3$, que ocurre entre 1480 y $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ a una composición $\approx 73,5 \text{ } \% \text{ at. Al}$. La presencia de estas fases debió ser probada experimentalmente, ya que su existencia era incierta, especialmente para la fase Zr_5Al_4 .

Posteriormente, fue demostrado por análisis metalográfico y difracción de rayos X (DRX) por Potschke y Schubert que la composición correcta del Zr_4Al_3 es Zr_5Al_4 , cuya estructura cristalina es hexagonal y similar a la del Ti_5Ga_4 , con una temperatura de descomposición de aproximadamente $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Los trabajos realizados por Wilson [8] confirman la fusión congruente de la fase ZrAl_2 junto con la existencia estable de una estructura hexagonal de Zr_4Al_3 a bajas temperaturas. Como resultado de la información experimental disponible hasta ese momento Potschke y Schubert sugieren la existencia de dos reacciones: la reacción peritectoide $\text{Zr}_3\text{Al}_2 + \text{Zr}_5\text{Al}_4 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Al}_3$ a $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ y una reacción eutectoide $\text{Zr}_5\text{Al}_4 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Al}_3 + \text{ZrAl}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Muchos estudios de DRX confirman la formación del compuesto ZrAl , sin embargo algunos investigadores no observan esta fase. La fase intermedia más rica en Zr es Zr_3Al y su existencia fue confirmada por varios investigadores. La existencia de la fase ZrAl_3 fue confirmada por Kematick [9], Ohashi e Ichikawa [10] y Potschke y Schubert [11]. La existencia de la fase Zr_5Al_3 fue comprobada por Potschke y Schubert. Estos autores aseguran que esta fase es metaestable a bajas temperaturas de acuerdo a la reacción eutectoide $\text{Zr}_5\text{Al}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al} + \text{Zr}_3\text{Al}_2$, que ocurre a una temperatura aproximada de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Experimentos recientes realizados por Hu y col. [12] y She y col. [13] con Al-Zr-Ce y Al-Zr-Y (sistemas ternarios) confirman que tanto el Zr_5Al_3 como el Zr_5Al_4 son estables a altas temperaturas.

No hay información experimental que dé cuenta de la forma del campo bifásico ($\alpha + \beta$), exceptuando por los estudios de McPherson y Hansen. Se conocen, según lo reportado por Massalski [14], los puntos de fusión del Al y del Zr ($660,452 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1855 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente). Se sabe, además, que la transformación alotrópica $\alpha \text{ Zr} \leftrightarrow \beta \text{ Zr}$ ocurre a una temperatura de $863 \text{ }^\circ\text{C}$ -aunque dicha

temperatura junto con la forma del campo bifásico son sensibles a la contaminación con impurezas- por lo que el campo bifásico es tentativo.

La solubilidad de Al en Zr y viceversa por su parte fue estudiada por numerosos autores, entre ellos McPherson y Hansen [7] y Tiwari y Tangri [15]. Dichos autores concuerdan en las curvas de solubilidad hasta una temperatura de 850 °C aunque por debajo de ésta las observaciones de Tiwari encuentran que el Al es significativamente más soluble en αZr que lo que se indica en [7]. Murray estima que los niveles de contaminación con impurezas producen este cambio en solubilidad y son menores en el trabajo de Tiwari y Tangri que en el de McPherson y Hansen. Kematick y Franzen [9] y Schulson y col. [16] también investigaron La solubilidad en solución sólida de Al en Zr y sus resultados concuerdan con los de McPherson y Hansen.

La solubilidad en Al líquido y sólido fue determinada por Fink y Willey [6]. El máximo de solubilidad de Zr en aluminio sólido es 0,0083 % at. En el equilibrio peritético, el líquido tiene una composición de 0,0033 % at Zr. Los experimentos reportados hasta este momento están en completo acuerdo sobre dichas curvas de solubilidad.

La zona rica en Zr del diagrama de fase Zr-Al fue revisada por Peruzzi [17] en el rango de temperatura [500,1300] °C, usando muestras de 3,3 a 31,1 % at Al de alta pureza (bajo nivel de elementos contaminantes). Este autor utilizó diferentes técnicas como metalografía óptica (MO), difracción de rayos X (DRX), microanálisis por sonda de electrones (EPMA) y mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Los resultados obtenidos concuerdan con los de McPherson y Hansen, a su vez, Peruzzi encontró que las fases que constituyen el material en ese rango de composiciones son: $\alpha\text{-Zr}$ (hcp), $\beta\text{-Zr}$ (bcc), y compuestos intermetálicos como Zr_3Al , Zr_2Al y Zr_5Al_3 . Sin embargo, Peruzzi sugirió modificaciones a las temperaturas y composiciones de las tres reacciones peritectoides: (19,9) % at. Al $\beta\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Al}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al}$ a (1215 ± 10) °C, (12,0) % at. Al $\beta + \text{Zr}_2\text{Al} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Al}$ a (1019 ± 2) °C y 6,8 % at. Al $\beta + \text{Zr}_3\text{Al} \leftrightarrow 8,3$ % at. Al α a (910 ± 3) °C. En estos experimentos fueron tenidos en cuenta los efectos del oxígeno y el nitrógeno como impurezas, por lo que el campo bifásico $\alpha + \beta$ es más estrecho que el anteriormente aceptado.

El diagrama de fases del sistema en equilibrio Zr-Al se muestra en la Figura 1.1 y corresponde al diagrama de fase Zr-Al construido por Okamoto [18] construido con el modelo de Kaptay [19].

En la Tabla 1.1 se resumen todas las estructuras cristalinas del sistema Zr-Al y en la Tabla 1.2 se resumen las transformaciones presentes en el sistema Zr-Al y los puntos invariantes correspondientes a cada transformación en equilibrio.

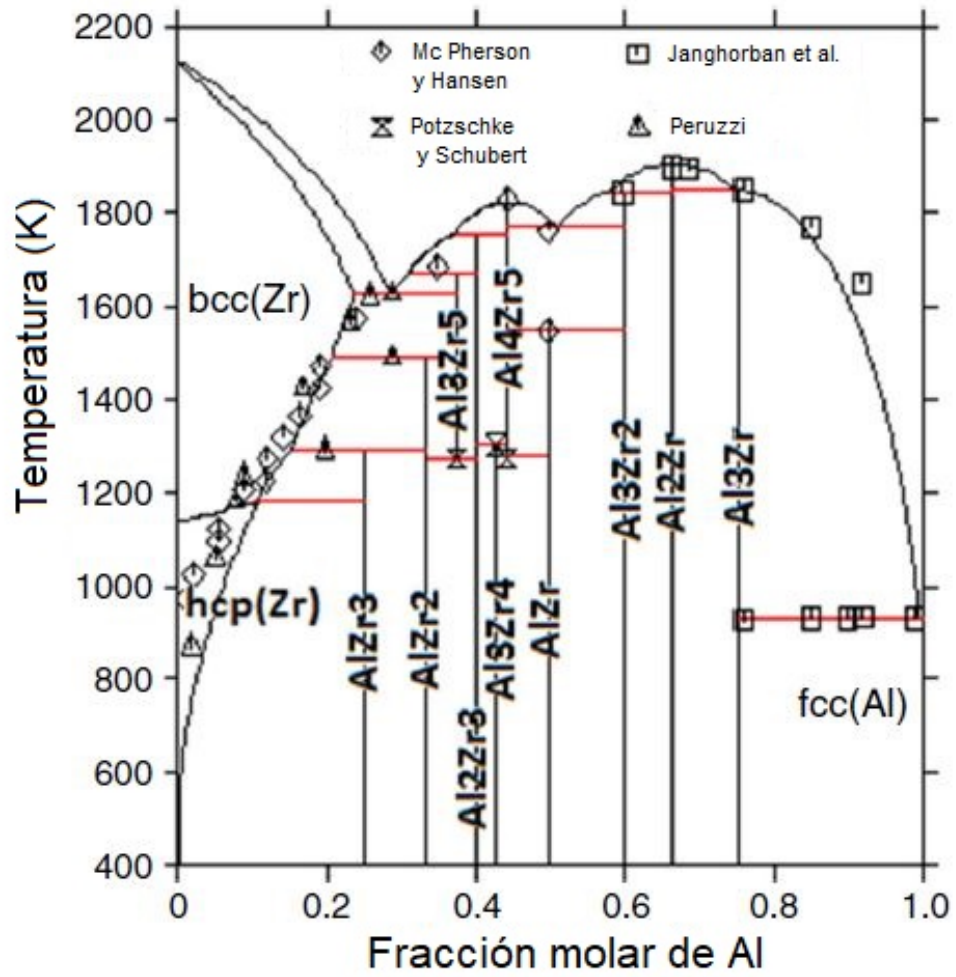


Figura 1.1: Diagrama de fases del sistema binario Zr-Al construido por Okamoto [18] con el modelo de Kaptay [19] en función de la temperatura y la fracción molar de aluminio.

Fase	Comp. de la fase (at %)	Símbolo de Pearson	Prototipo
α -Zr	0	hP2	Mg
	0	cI2	W
Zr ₃ Al	25	hP4	AuCu ₃ cúbico
Zr ₂ Al	33,3	hP6	InN ₂ hexagonal
Zr ₅ Al ₃	37,5	tI32	W ₅ Si ₃ tetragonal
Zr ₃ Al ₂	40	tP20	Zr ₃ Al ₂ tetragonal
Zr ₄ Al ₃	42,9	hP7	Zr ₄ Al ₃ hexagonal
Zr ₅ Al ₄	44,4	hP18	Ti ₅ Ga ₄ hexagonal
ZrAl	50	oC8	BCr ortorrómbico
Zr ₂ Al ₃	60	oF40	Zr ₂ Al ₃ ortorrómbico
ZrAl ₂	67	hP12	Zn ₂ Mg
ZrAl ₃	75	tI16	ZrAl ₃ tetragonal
(Al)	100	cF4	Cu

Tabla 1.1: Principales estructuras cristalinas que pueden observarse experimentalmente en el sistema binario Zr-Al.

Reacción	Composición (% at. Al)	Temperatura (°C)	Tipo de reacción
$L \leftrightarrow \beta$ Zr	0	1855	Fusión
β Zr $\leftrightarrow$ α Zr	0	863	Alotropía
$L \leftrightarrow \beta$ Zr + Zr ₅ Al ₃	31 26 37,5	1350	Eutéctica
β Zr + Zr ₅ Al ₃ $\leftrightarrow$ Zr ₂ Al	22,5 37,5 33,3	1250	Peritectoide
β Zr + Zr ₂ Al $\leftrightarrow$ Zr ₃ Al	12,5 33,3 25	988	Peritectoide
β Zr + Zr ₃ Al $\leftrightarrow$ α Zr	8,1 25 10,5	940	Peritectoide
L + Zr ₃ Al ₂ $\leftrightarrow$ Zr ₅ Al ₃	35 40 37,5	1400	Peritéctica
Zr ₅ Al ₃ $\leftrightarrow$ Zr ₂ Al + Zr ₃ Al ₂	37,5 33,3 40	1000	Eutectoide
L + Zr ₅ Al ₄ $\leftrightarrow$ Zr ₃ Al ₂	39 44,4 40	1480	Peritéctica
Zr ₃ Al ₂ + Zr ₅ Al ₄ $\leftrightarrow$ Zr ₄ Al ₃	40 44,4 42,9	1030	Peritectoide
Zr ₅ Al ₄ $\leftrightarrow$ Zr ₄ Al ₃ + ZrAl	44,4 42,9 50	1000	Eutectoide
$L \leftrightarrow$ Zr ₅ Al ₄	44,4	1550	Congruente
$L \leftrightarrow$ Zr ₅ Al ₄ + Zr ₂ Al ₃	51 44,4 60	1485	Eutéctica
Zr ₅ Al ₄ + Zr ₂ Al ₃ $\leftrightarrow$ ZrAl	44,4 60 50	1275	Peritectoide
L + ZrAl ₂ $\leftrightarrow$ Zr ₂ Al ₃	59 66,7 60	1590	Peritéctica
$L \leftrightarrow$ ZrAl ₂	66,7	1660	Congruente
$L \leftrightarrow$ ZrAl ₂ + ZrAl ₃	73,5 66,7 75	1500	Eutéctica
$L \leftrightarrow$ ZrAl ₃	75	1580	Congruente
ZrAl ₃ + $L \leftrightarrow$ Al	75 99,97 99,92	660,8	Peritéctica
$L \leftrightarrow$ Al	100	660,452	Fusión

Tabla 1.2: Principales reacciones, junto con las composiciones atómicas de las fases que intervienen respectivamente, la temperatura de reacción (°C) y el tipo de reacción que ocurren en el sistema Zr-Al.

1.3. El sistema Zr-Nb

El diagrama de equilibrio del sistema Zr-Nb presenta acuerdos generales entre los autores que más en profundidad estudiaron dicho sistema, entre ellos, Hansen, Elliot, Shunk y Abriata. El diagrama de fases presentado en esta sección corresponde al trabajo de Abriata y Bolcich [20].

En el estado sólido existe una fase (β Zr, β Nb), estable a altas temperaturas (superiores a 988°C) en todo el rango de composiciones (0 a 100 % at. Nb), mientras que a bajas temperaturas manifiesta un punto de solución crítica. Este punto corresponde a un gap de miscibilidad β Zr y β Nb. Presenta una reacción monotectoide en la que ocurre la transformación β Zr $\leftrightarrow$ α Zr + β Nb, que resulta en la coexistencia de α Zr(hcp) y β Nb(bcc). En la región líquida del diagrama hay miscibilidad completa de una especie en otra y la curva líquidus/sólidus tiene un punto mínimo a 21,7 % at. Nb, en donde funde congruentemente a (β Zr, β Nb). Las fronteras de los campos de fases presentan acuerdos parciales, cuantitativamente hablando, debido a la lentitud de la velocidad en las reacciones del sistema Zr-Nb.

La reacción monotectoide [20] β Zr $\leftrightarrow$ α Zr + β Nb se da a una temperatura de (620 ± 10) °C. Solo existe un acuerdo aproximado respecto a la composición β Zr y β Nb en esta reacción. Estas composiciones deberían estar en algún punto entre 15 a 20 % at. Nb para el β Zr y 84,8 a 94 % at. Nb para el β Nb. La composición de α Zr en la reacción monotectoide se considera como 0,6 % at. Nb.

En cuanto a la solubilidad del Nb en α Zr existen discrepancias pero los datos experimentales más confiables indican una solubilidad máxima de 0,6 % at. Nb en el rango de temperaturas monotectoide. Como se indico en la sección anterior, la temperatura aceptada para la transición α/β en Zr puro es 863 °C. Cualquier contaminación con oxígeno incrementa la solubilidad de Nb en Zr. Por otro lado, la frontera $\beta/(\alpha$ Zr + β Zr) está descripta empíricamente por %at. Nb = $14,71 + 10^{-5} \times (6520 T - 9,53 T^2)$, T [°C].

Existen ciertas fases de equilibrio metaestable reportadas en la literatura que son variantes de las fases estables presentes en el sistema Zr-Nb. Entre ellas se encuentran:

1. Martensita (hcp, α'): Se forma atómicamente durante enfriamientos rápidos desde la fase β a T_{amb} . Aleaciones con menos de 7 % wt. Nb transforman casi completamente a α' al templar. Aleaciones entre 7 a 7,5 % wt. Nb contienen α' en coexistencia metaestable con β y ω , mientras que para composiciones mayores a 7,5 % wt. Nb no se observa la fase α' . Esta transformación martensítica también existe en Zr puro para velocidades suficientemente altas de enfriamiento. La temperatura de comienzo de la transformación martensítica M_s disminuye linealmente con el contenido de Nb y es independiente de la velocidad de enfriamiento, impurezas de oxígeno, tiempo y temperatura de la solución en el campo de fase β . Para Zr puro y aleaciones Zr-Nb hasta 0,8 % wt. Nb se observa una morfología martensítica masiva sin entrelazamiento interno entre las placas mientras que para mayores concentraciones de Nb se observa martensita acicular con entrelazamiento interno en los planos 10 $\bar{1}$ 1.
2. Además se puede encontrar una fase ω que se forma en un estado de equilibrio metaestable producida por temples rápidos desde el campo de fase β hasta T_{amb} (ω_a), envejecimiento isotérmico con $T \leq 500$ °C (ω_{iso}) y tratamientos a presiones altas (ω_{pr}).

La fase ω_a ha sido observada para composiciones entre 7 y 7,5 % wt. Nb coexistiendo de forma metaestable con α' y β templada. Entre 7,5 y 17 % wt. Nb se encontró ω_a coexistiendo con β templada. La relación o dependencia funcional de $M_s(\omega_a)$ como función de la velocidad de enfriamiento, temperatura, tiempo de recocido en el campo β y contenido de impurezas no está

suficientemente investigada. Se puede decir que a medida que el contenido de Nb incrementa, los dominios ω_a decrecen de tamaño hasta que dejan de observarse a composiciones mayores o iguales a 15 % wt. Nb.

En la Figura 1.2 se observa el diagrama de fases construido por Abriata y Bolcich.

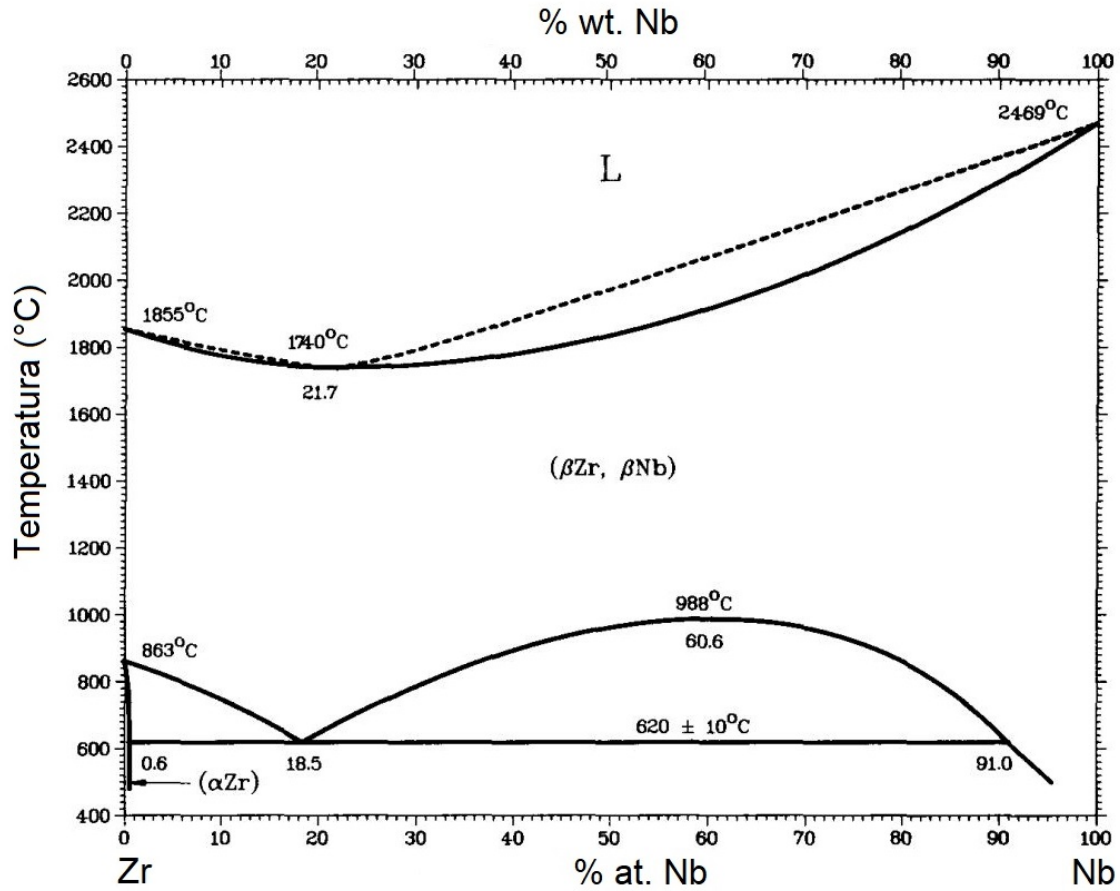


Figura 1.2: Diagrama de fases del sistema binario Zr-Nb construido por Abriata y Bolcich [20]. Arriba el diagrama de equilibrio de fases en porcentaje en peso y abajo en porcentaje atómico de Nb en Zr.

1.4. Difracción de rayos X en cristales

En esta subsección se muestran los cálculos detallados que explican los patrones de difracción observados en experimentos típicos de difracción de rayos X sobre especímenes, tanto cristalinos como amorfos. Este texto está basado en el libro *"X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies"* de A. Guinier [21], particularmente los capítulos 3-6.

1.4.1. Factor de estructura para un plano de red

Si se considera un cristal con cierta densidad electrónica $\rho(\vec{x})$, la amplitud que difracta está dada por la transformada de Fourier de $\rho_c(\vec{x})$, definida como

$$\rho_c(\vec{x}) = \rho(\vec{x}) * [z(\vec{x})\sigma(\vec{x})] \quad (1.1)$$

El término de la derecha corresponde a la amplitud difractada por un objeto que tiene densidad electrónica unitaria en cada nodo de la red cristalina; a su vez la forma del objeto está definida por la función factor de forma $\sigma(\vec{x})$, que es nula fuera de la superficie externa del objeto y toma el valor uno en su interior. El vector

$$\vec{x} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + r\vec{a}_3 \quad (1.2)$$

con p, q y r enteros y $\vec{a}_i$ vectores base, representa un nodo de la red cristalina, y la función $z(\vec{x})$ es la distribución de nodos de la red cristalina como serie de funciones de Dirac

$$z(\vec{x}) = \sum_p \sum_q \sum_r \delta(\vec{x} - \vec{x}_{pqr}) \quad (1.3)$$

El término $[z(\vec{x})\sigma(\vec{x})]$ lo podemos llamar $R(\vec{s})$, con $\vec{s}$ vector de la red recíproca, y es la amplitud difractada por un objeto que tiene un electrón en cada nodo de la red cristalina.

La transformada de Fourier de $\rho(\vec{x})$ es la amplitud difractada por un grupo de átomos contenido en la celda unidad, esto es el factor de estructura de la celda unidad

$$F(\vec{s}) = \int \rho(\vec{x}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}} dV_x \quad (1.4)$$

La amplitud difractada por el cristal entonces es

$$A(\vec{s}) = F(\vec{s})R(\vec{s}) \quad (1.5)$$

Tanto $R(\vec{s})$ como $A(\vec{s})$ tienden a cero rápidamente, salvo en un entorno cercano alrededor de los nodos de la red recíproca, ésta es la región de reflexión en donde se puede reemplazar $F(\vec{s})$, ya que varía lentamente, por su valor en el centro de la región (nodo hkl) $F(\vec{r}_{hkl}^*)$, con $\vec{r}_{hkl}^*$ vector de un nodo de la red recíproca. Lo denotamos más simplemente F_{hkl} y está dado por la siguiente ecuación

$$F_{hkl} = \int \rho(\vec{x}) e^{-2\pi i \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{x}} dV_x \quad (1.6)$$

El poder de difracción por celda unidad es entonces

$$I(\vec{s}) = \frac{F_{hkl}^2}{V V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |\Sigma(\vec{s} - \vec{r}_{hkl}^*)|^2 \quad (1.7)$$

donde $\Sigma(\vec{s})$ es la transformada de Fourier del factor de forma, V es el volumen del objeto que difracta y V_c el volumen de la celda unidad.

Cada nodo difracta y el efecto de los átomos dentro de la celda unidad es el de multiplicar esta amplitud difractada por F_{hkl} y su intensidad por F_{hkl}^2 . En el caso de un cristal simple, el factor de estructura es igual al factor de dispersión atómico f para $\vec{s} = \vec{r}_{hkl}^*$. Si la celda unidad contiene n átomos en las posiciones $\vec{x}_i = x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3$, con factor de dispersión f_i , entonces

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (1.8)$$

El factor de dispersión atómico disminuye con el ángulo difractado, por lo que es de esperar que en promedio el factor de estructura también lo haga al aumentar los índices hkl de difracción.

Sólo los nodos de la red recíproca que están cerca del centro tienen un factor de estructura apreciable. El espacio recíproco del cristal está formado por una serie o conjunto de puntos situados en los nodos de la red recíproca con coeficientes cuyo módulo tiende a cero al incrementar la distancia desde el centro. Si el cristal es suficientemente grande, la región de difracción alrededor de cada punto de la red recíproca es mucho más chica que el volumen que puede ser explorado en el espacio recíproco bajo ciertas condiciones experimentales. Dado que los rayos incidentes y difractados sobre el cristal nunca son perfectamente paralelos o monocromáticos es imposible medir el valor exacto de la función $I(\vec{s})$ de la ecuación 1.7 en un dado punto de la red recíproca, pero sí es posible definir un poder de resolución en un dado experimento en términos del volumen del espacio recíproco, dado por los valores extremos que toma el vector $\vec{s} = (\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$; cuando el cristal es muy pequeño la región de incertidumbre es menor que el dominio de reflexión alrededor de cada nodo de la red recíproca.

Cada familia de planos cristalinos (hkl) produce reflexiones que pueden ser medidas experimentalmente, aunque en cristales grandes la región donde $I(\vec{s})$ es diferente de cero es muy chica, solo se puede medir la intensidad integrada sobre una región que contiene al punto de red. Además hay que añadir la dificultad de que los cristales reales no son perfectos y más bien están compuestos por pequeños cristales adyacentes. Dentro del mismo cristal tienen aproximadamente la misma orientación pero están desorientados unos de otros en diferente medida.

1.4.2. Reflexión de rayos X en cristales pequeños

La Figura 1.3 muestra el plano meridiano de la esfera de Ewald que contiene al nodo hkl correspondiente a una reflexión de interés. Si el cristal rota con velocidad angular constante ω alrededor del plano normal al plano de incidencia, para una posición del cristal, el poder de difracción por celda unidad está dado por el vector $\vec{S}$; entonces, se puede definir $\vec{s} = (\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$.

Por otro lado, I_e es la intensidad dispersada por un electrón y está dada por la fórmula de Thompson

$$I_e = r_e^2 I_0 (k_\perp + k_\parallel \cos^2(2\theta)) \quad (1.9)$$

en donde $k_\perp$ y $k_\parallel$ corresponden al número de onda en la dirección del haz incidente en la dirección perpendicular y paralela al plano de incidencia y de rayos difractados y $r_e = 2,818 \times 10^{-15}$ m es el radio clásico del electrón.

Si el haz incidente no está polarizado $k_1 = k_2 = \frac{1}{2}$ entonces, la ecuación anterior puede escribirse como

$$I_e = r_e^2 I_0 \frac{(1 + \cos^2(2\theta))}{2} \quad (1.10)$$

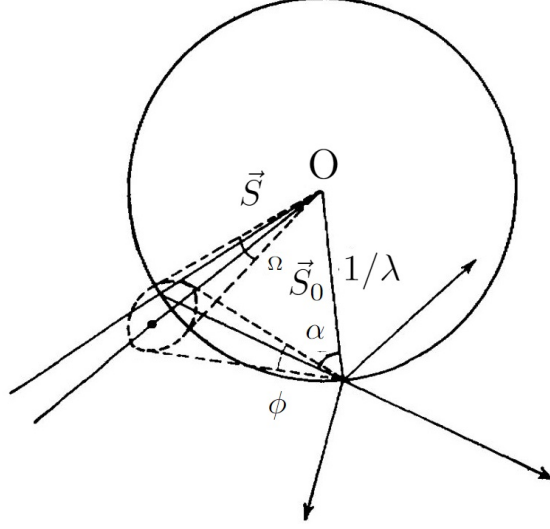


Figura 1.3: Construcción de la Esfera de Ewald.

La intensidad difractada en un ángulo sólido pequeño $d\Omega$ en la dirección del vector $\vec{S}$ es

$$I_{\Omega} = I_e I(\vec{s}) d\Omega \quad (1.11)$$

La energía colectada por unidad de tiempo por celda unidad E_1 para la posición del cristal es la integral de I sobre el ángulo sólido subtendido en O por la sección que atraviesa la esfera de Ewald del dominio de reflexión del nodo hkl .

$$E_1 = \int_{\Omega} I_{\Omega} d\Omega \quad (1.12)$$

La energía total difractada durante la rotación en un ángulo ϕ del cristal es

$$E_1 = \frac{I_e}{\omega} \int \int I(\vec{s}) d\alpha d\Omega \quad (1.13)$$

Como el ángulo $d\Omega$ corresponde al área $d\theta = \frac{d\Omega}{\lambda^2}$ en la esfera, durante la rotación en $d\alpha$ la superficie recorre el volumen

$$dv_s = \frac{\sin(2\theta)}{\lambda^3} d\alpha d\Omega \quad (1.14)$$

La energía total difractada es entonces

$$E_1 = \frac{I_e \lambda^3}{\omega \sin(2\theta)} \int I(\vec{s}) dv_s \quad (1.15)$$

Cerca del nodo de la red recíproca, la potencia $I(\vec{s})$ es proporcional a $|\Sigma(\vec{s})|^2$ y la integral de esta cantidad sobre un volumen pequeño es V ; teniendo en cuenta la ecuación 1.7, se puede reescribir la ecuación anterior como

$$E_1 = \frac{I_e \lambda^3 F_{hkl}^2}{\omega \sin(2\theta) V_c} \quad (1.16)$$

Si el volumen del pequeño cristal es dV y contiene dV/V celdas unidad, la energía reflejada es $E_1 dV/V$ y usando la fórmula de Thomson 1.10 se puede escribir la potencia difractada por unidad de volumen

$$Q_{hkl} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)} \left(\frac{r_e F_{hkl}}{V_c} \right)^2 \quad (1.17)$$

El primer factor del miembro derecho es el *factor polarización* y $\lambda^3/\sin(2\theta)$ es el *factor de Lorentz* que viene de integrar la intensidad sobre un pico agudo en la región de un nodo. Si se utiliza un monocromador los números de onda k_1 y k_2 son diferentes, de tal manera que si β es el ángulo de reflexión en el monocromador, la potencia difractada por unidad de volumen en este caso es

$$Q_{hkl} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)\cos^2(2\beta)}{1 + \cos^2(2\beta)} \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)} \left(\frac{r_e F_{hkl}}{V_c} \right)^2 \quad (1.18)$$

1.4.3. Efecto de la temperatura

El factor temperatura a su vez modifica la potencia difractada ya que los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio; esta amplitud con la que oscilan aumenta con la temperatura. Uno de los efectos de la agitación térmica es la reducción de intensidad de reflexiones. La ecuación 1.17 debe ser multiplicada por un coeficiente D menor que uno llamado *factor de Debye-Waller*. Este valor decrece con la temperatura y con $s = 2\sin(\theta)/\lambda$; tiene importantes efectos a valores grandes de θ . De manera simplificada se puede decir que

$$D = e^{-\frac{1}{3} \left(\frac{4\pi \sin(\theta) \Delta x}{\lambda} \right)^2} \quad (1.19)$$

en donde Δx es el desplazamiento promedio del sitio de la posición de equilibrio del átomo para desplazamientos pequeños e isotrópicos.

1.4.4. Difracción de rayos X en sólidos amorfos

La difracción de rayos X también puede aportar información estructural de sólidos amorfos y semiamorfos, incluso si estas estructuras son más difusas. Se observan como un halo de intensidad en la curva de difracción. El análisis de estas curvas da información de las distancias promedio y el número de átomos promedio alrededor de otro átomo. Estos estudios tienen numerosas aplicaciones en el estudio de gases perfectos, reales, líquidos y sólidos vítreos.

Un desorden perfecto causa que las interferencias interatómicas desaparezcan. Si las partículas están suficientemente desordenadas, la difracción es más parecida a la de un gas ideal y la suma de las intensidades difractadas por cada partícula o átomo es similar a la intensidad observada. Cuando están perfectamente ordenadas como en los cristales y cuando se satisfacen las condiciones de Bragg, las amplitudes se suman, resultando en intensidades proporcionales al cuadrado del número de átomos en el volumen de difracción. Cuando no hay tanto desorden como en un gas perfecto, ya que la densidad del sistema no es más despreciable o los átomos tienen efectos apreciables en sus vecinos, comienzan a ser significativas las interferencias interatómicas. La función interferencia $I(\vec{s})$ contiene varios términos; el primero depende de la forma y el tamaño del objeto que está difractando y no de su estructura interna, mientras que el segundo es independiente del volumen y la forma del objeto y depende exclusivamente de la distribución estadística de los átomos en un

volumen infinito y homogéneo. Este segundo término está dado por

$$I(\vec{s}) = 1 + \frac{1}{v_1} \int (P(\vec{x}) - 1) e^{2\pi \vec{s} \cdot \vec{x}} dV \quad (1.20)$$

donde v_1 es un volumen unidad que contiene $1/v_1$ átomos, $P(\vec{x})$ es la función distribución que define estadísticamente la configuración de los átomos alrededor del origen, $\vec{s} = \vec{S} - \vec{S}_0$ con $\vec{S}_0$ vector unitario en dirección del haz incidente en la esfera de Ewald y $\vec{S}$ vector unitario en la dirección de observación.

Para un cuerpo isotrópico

$$I(s) = 1 + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [(P(x) - 1) e^{2\pi i s x \cos(\alpha)} x^2 \sin(\theta) d\theta d\phi dx] \quad (1.21)$$

integrando respecto de las variables angulares ϕ y θ se puede reescribir como

$$I(s) = 1 + \frac{2}{v_1} \int_0^\infty [(P(x) - 1) \frac{\sin(2\pi s x)}{s}] x dx \quad (1.22)$$

Introduciendo la densidad atómica a una distancia a de x $\rho_a(x) = \rho(x)/v_1$ y la densidad atómica promedio como $\rho_0 = \frac{1}{v_1}$ se puede escribir la ecuación anterior como

$$I(s) = 1 + \int_0^\infty 4\pi x^2 [\rho_a(x) - \rho_0] \frac{\sin(2\pi s x)}{2\pi s x} dx \quad (1.23)$$

De esta ecuación y de la ecuación 1.22 se puede determinar la diferencia estadística entre la función distribución de átomos desordenados y la estadística real de la configuración atómica

$$I(s) - 1 = \int_0^\infty 4\pi x^2 [\rho_a(x) - \rho_0] \frac{\sin(2\pi s x)}{2\pi s x} dx = \frac{2}{v_1} \int_0^\infty (P(x) - 1) \frac{\sin(2\pi s x)}{s} x dx \quad (1.24)$$

Los coeficientes de Fourier se pueden determinar como

$$P(x) - 1 = \frac{2v_1}{x} \int [I(s) - 1] \sin(2\pi s x) s ds \quad (1.25)$$

Si el objeto amorfo contiene en un volumen V con N átomos con factor de dispersión atómica f , la intensidad difractada total es

$$I_N(\vec{s}) = Nf^2 + f^2 \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N \cos(2\pi \vec{s} \cdot \vec{x}_{nn'}) \quad (1.26)$$

en donde $|\vec{x}_{nn'}|$ es la distancia entre los átomos n y n' . Como el patrón de difracción es invariante frente a rotaciones para cuerpos amorfos vale la fórmula de Debye

$$I_N(\vec{s}) = Nf^2 + f^2 \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N \frac{\sin(2\pi s \cdot x_{nn'})}{2\pi s \cdot x_{nn'}} \quad (1.27)$$

Si $4\pi x^2 \rho_a(x) dx$ es el número de átomos en el intervalo dx a una distancia x de un átomo (tomado como origen) el número de pares de átomos a una longitud x es $(N/2) \times 4\pi x^2 \rho_a(x) dx$ y la doble

suma en la ecuación 1.27 puede reemplazarse por una integral si N es lo suficientemente grande, pudiéndose escribir como

$$I_N(\vec{s}) = Nf^2 + f^2 \int_V 4\pi x^2 \rho_a(x) \frac{\sin(2\pi s x)}{2\pi s x} dx \quad (1.28)$$

Sumando y restando la densidad atómica promedio ρ_0 se puede escribir lo anterior como

$$I(s) = \frac{I_N(\vec{s})}{Nf^2} = 1 + \int_V 4\pi x^2 [\rho_a(x) - \rho_0] \frac{\sin(2\pi s x)}{2\pi s x} dx + \rho_0 \int_V 4\pi x^2 \frac{\sin(2\pi s x)}{2\pi s x} dx \quad (1.29)$$

El último término puede despreciarse ya que representa la contribución a la intensidad difractada por un objeto de densidad uniforme que genera un pico de difracción central (infinitamente angosto) y la primera integral se puede integrar en todo el espacio ya que el término $\rho_a(x) - \rho_0$ decae abruptamente fuera de una región pequeña comparada con la muestra.

La función interferencia para un objeto amorfo bajo estas condiciones es entonces

$$I(s) = 1 + \int_V 4\pi x^2 [\rho_a(x) - \rho_0] \frac{\sin(2\pi s x)}{2\pi s x} dx \quad (1.30)$$

1.5. Análisis de imagen

El procesamiento manual de imágenes es una de las operaciones que más tiempo consume y depende fuertemente de quien la realiza, lo que disminuye su reproducibilidad. El objetivo de este análisis es estandarizar la toma de fotografías mediante microscopía óptica o microscopía electrónica de barrido (SEM) e idear una metodología mediante la cual, bajo ciertos supuestos, puedan medirse las fracciones de fases de diversas microestructuras de aleaciones base Zr. Es importante minimizar la incertidumbre que introduce el procesamiento de imágenes en la medición de fracciones de fases en una dada microestructura con el objetivo de mejorar la reproducibilidad y garantizar la independencia de estas cantidades respecto a variaciones en equipos y/u operadores.

Para lograr minimizar dichas incertidumbre es fundamental analizar en primer lugar qué factores tienen mayor peso en la toma de imágenes por las técnicas mencionadas. Sobre la base de experiencia previa se sabe que hay factores que son decisivos; éstos son principalmente el brillo, el contraste, la resolución de la imagen y la elección de un criterio para separar una fase mediante el contraste de píxeles.

Muchos software de análisis de imagen permiten construir histogramas con distribuciones de píxeles. En un histograma de píxeles se muestra la distribución de todos los valores de píxeles entre un valor mínimo y un valor máximo dentro de una imagen. En imágenes en escala de grises de 8-bits, los valores de píxeles menores del histograma corresponden a los valores de gris oscuro llegando a $x = 0$ que representa píxeles negros y, los valores mayores, a píxeles más claros, llegando al valor $x = 255$ que representa píxeles blancos.

Se pueden definir valores umbrales $x_{min}^{f_i}$ y $x_{max}^{f_i}$ dentro del histograma para delimitar los valores de píxeles dentro de la escala de grises que representan a la fase f_i .

Como se observa en el histograma de la Figura 1.4, para algunas microestructuras, la superposición de distribuciones alrededor de valores modales en histogramas de grises a veces es complicada de resolver, por lo que es necesario adoptar criterios para separar una fase de otra. Además, para la correcta cuantificación de las fracciones de fase, es necesario eliminar del histograma los píxeles

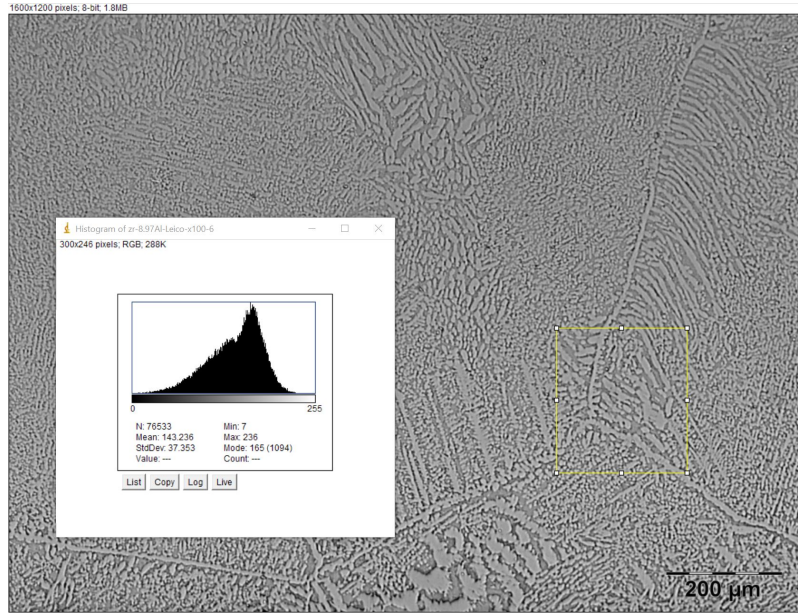


Figura 1.4: Se observa a la izquierda el histograma de grises de una zona rectangular seleccionada (en color amarillo) de la micrografía tomada por microscopía óptica de la aleación Zr 8,97 % wt. Al con una magnificación x100.

absolutamente negros o absolutamente blancos, ya que algunos de estos pixeles componen la escala métrica asociada a cada imagen.

Para independizar la medición de las condiciones en las que fueron tomadas las micrografías, se trató a las imágenes mediante el programa Image J [22] de la siguiente manera:

1. Se transformó la imagen capturada por microscopía óptica o SEM a un formato de imagen en blanco y negro de 8-bits mediante la opción 'Image/Type/8-bit'
2. Se observaron los histogramas de grises de una sección de la microestructura de manera que se pueda seleccionar un intervalo dentro de la escala de grises que sea representativo de la fracción de fase que se desea medir. Estos histogramas se muestran en la Figura 1.4. En dicho histograma se observa la distribución de pixeles en valores de grises dentro del área seleccionada, la cantidad de pixeles analizados N , los valores máximos y mínimos, la desviación estándar y el promedio.
3. Antes de seleccionar el rango en el histograma de pixeles grises que corresponde a cada fase es importante discriminar entre dichas fases. Para esto se estudia detenidamente el histograma de cada sección de la imagen que esté compuesta por una o dos fases para determinar alguna tendencia en los valores modales de la distribución de pixeles en valores de grises; de esta forma se generan criterios que permiten separar ambas fases. Una vez hecho esto, se pueden separar fases, definiendo valores x'_i en donde $y(x'_i)$ (cantidad de pixeles con el valor x'_i en la escala de grises) es máximo. Con esto se determinan rangos $[x_{min}^{f_i}, x_{max}^{f_i}]$ para cada fase f_i .

4. Luego de esto, se selecciona el rango $[x_{min}^{f_i}, x_{max}^{f_i}]$ correspondiente a cada fase; mediante la opción 'Image/Adjust/Threshold...' se seleccionaron los pixeles de la imagen correspondientes a dicho rango $[x_{min}^{f_i}, x_{max}^{f_i}]$, estos componen una fracción areal $A_{f_i}^{\%}$ de la imagen compuesta por N pixeles.
5. Luego de esta selección el programa Image J permite medir el porcentaje areal $A_{f_i}^{\%}$ de la fase f_i en relación a la cantidad de pixeles N que componen la imagen, además, se puede observar dónde estan localizados en la microestructura los pixeles especificos que están comprendidos en el rango previamente establecido.
6. De esta forma, abarcando todo el rango $[0, 255]$, se pueden medir los porcentajes areales como $A_{f_i}^{\%} = C \sum_i y_i(x_i)$, en donde C es un factor de normalización que tiene en cuenta la cantidad de pixeles totales $C = \frac{1}{N}$. Es importante no tener en cuenta en este rango los valores que corresponden a la leyenda de conversión de escala longitud/pixel.

En la Figura 1.5 se esquematiza el procedimiento descripto.

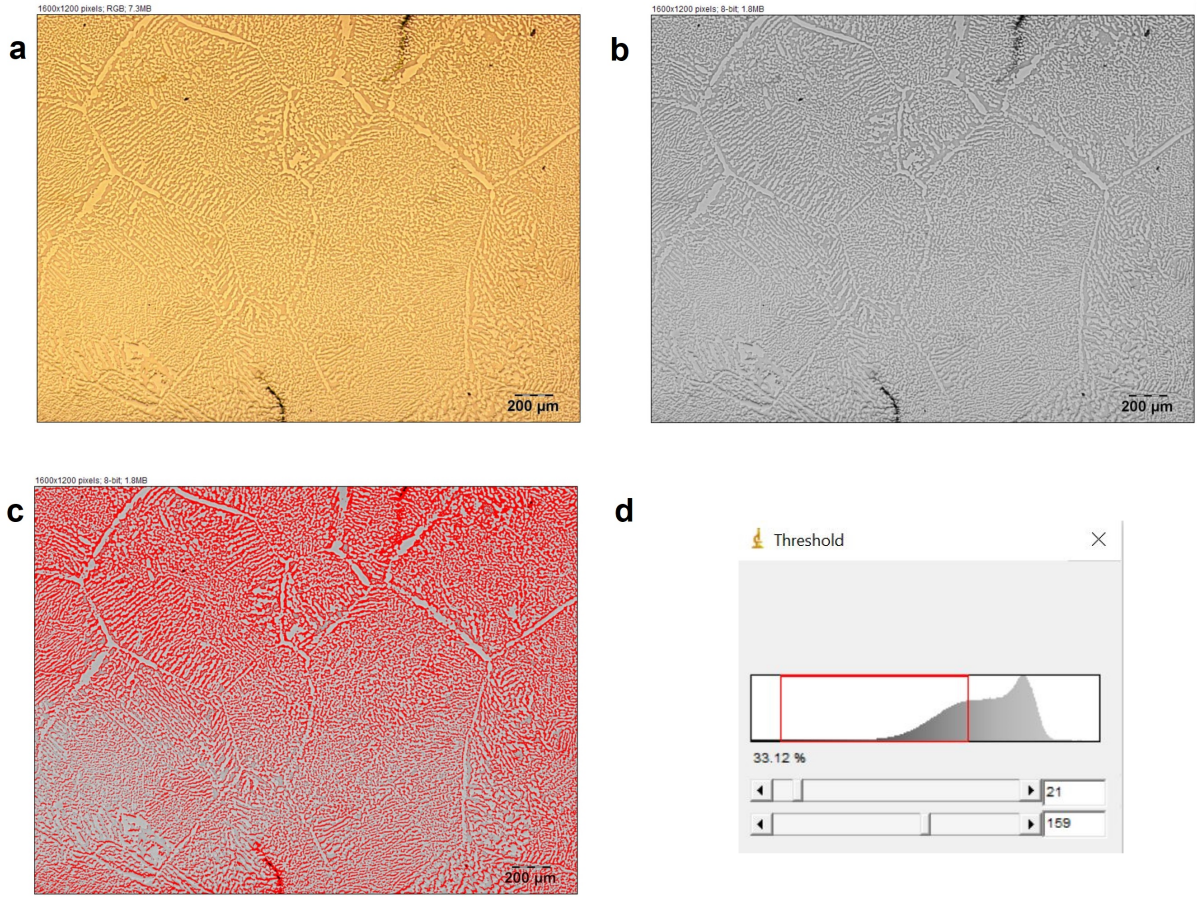


Figura 1.5: **a:** Micrografía óptica de la aleación Zr 8,97 % wt. Al tratada térmicamente durante 137 horas a 1050 °C; magnificación 50x. **b:** La misma micrografía transformada en imagen de 8-bits en escala de grises. **c:** Área de píxeles correspondiente a un rango $[x_{min}^{f_i}, x_{max}^{f_i}] = [21, 159]$ para la determinación de la fracción de área oscura. **d:** Histograma de grises que muestra los valores en la escala [21, 159] de grises y el porcentaje areal aproximado que representa dicha fase $A_{f_1}^{\%} \approx 33,12\%$.

1.5.1. Método de Youden-Steiner

El procedimiento de Youden-Steiner (Y-S) estudia el comportamiento de un método de medición frente a pequeñas variaciones de los parámetros que lo caracterizan. Mediante el método Y-S se puede estimar la variación asociada a cada parámetro y también, la estabilidad del método de medición, es decir, qué tanto puede variar una medida frente a pequeñas fluctuaciones de los parámetros implementados en el mismo, dando un criterio para determinar si estas fluctuaciones son considerables para validarlo. Cuando el procedimiento es fiable y la variación de sus parámetros no introduce dispersiones significativas en la medición que proporciona, se dice que dicho método

es *robusto*. Aplicando la matriz de Y-S se puede estudiar por separado la contribución de variar un parámetro en cierta medición, pero no es posible estimar si la variación de un dado parámetro a influye sobre otro parámetro b .

Para evaluar la robustez del método elegido primero deben establecerse los parámetros a_i que se desean tener en cuenta. Luego, para cada uno de esos parámetros se varía su valor en una cantidad δ del mismo alrededor de un dado valor p_i . Se define entonces $a_i + \delta_i = P_i$ y $a_i - \delta_i = p_i$. El siguiente paso es construir una matriz tipo Plackett-Burman. Se realizan ensayos aleatorios y se evalúan los efectos de cada uno de los k parámetros elegidos. Para lograr todas las combinaciones de valores para los parámetros en este caso se necesitaría realizar 2^k mediciones diferentes. Sin embargo, con el método de Younden-Steiner se pueden realizar $k + 1$ mediciones manteniendo la condición de que la cantidad de parámetros p_i sea la misma cantidad de parámetros P_i en cada medición.

La matriz se escribe de la siguiente manera, en donde el índice i de la fila indica el número de la medición, los valores r_i de la última fila son los valores de la medición i -ésima y cada columna corresponde al valor del parámetro j -ésimo, con $j = 1, 2, \dots, k$.

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & k-1 & k \\ P_1 & p_1 & p_1 & \cdot & P_1 & p_1 \\ p_2 & P_2 & P_2 & \cdot & p_2 & P_2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ p_{k-1} & p_{k-1} & P_{k-1} & \dots & p_{k-1} & P_{k-1} \\ p_k & p_k & P_k & \dots & P_k & P_k \\ r_1 & r_2 & \cdot & \dots & r_{k-1} & r_k \end{pmatrix} = P \quad (1.31)$$

Para calcular el efecto absoluto del parámetro i -ésimo en la medición, se promedian los resultados r_i en donde dicho parámetro es p_i o P_i . Por ejemplo, para estimar el efecto del parámetro a_2 se suman los r_n en donde el parámetro a_2 tome el valor p_2 y se promedian. Se hace el mismo procedimiento con los valores r_m en donde el parámetro a_2 tome el valor P_2 . Luego se calcula la diferencia absoluta entre estos promedios, esto es

$$\delta a_2 = \left| \sum_n \frac{r_n}{k/2} - \sum_m \frac{r_m}{k/2} \right| \quad (1.32)$$

Si se cumple

$$\delta a_2 \leq \sqrt{2}s \quad (1.33)$$

en donde s es la desviación estándar, el método de Youder-Steiner asegura que una variación en ese parámetro (en este caso a_2) no tiene influencia significativa en la medición de r . Se dice entonces que el método es *robusto*. En caso contrario, si la diferencia es mayor a $\sqrt{2}s$ se dice que el método es sensible a la variación de dicho parámetro.

1.6. Difracción de rayos X (DRX)

1.6.1. Difractómetro

En una cámara de difracción, la intensidad del haz difractado se mide a través del oscurecimiento que produce en un film fotográfico; se utiliza un microfotómetro que mide sobre el film para convertir esta cantidad en intensidad de rayos X. La intensidad en un difractómetro se mide directamente con un contador electrónico. El circuito cuenta el número de pulsos de corriente por unidad de tiempo y este número es directamente proporcional a la intensidad del haz de rayos X que entra al contador; este contador es básicamente un detector.

El difractómetro está diseñado como una cámara de Debye-Scherrer. Se utiliza radiación monocromática y el detector de rayos X (film o contador) se sitúa en la circunferencia de un círculo centrado en el espécimen. La única diferencia fundamental entre una cámara y un difractómetro es que en la cámara se miden las líneas de difracción simultáneamente y, puede haber variaciones en la intensidad de rayos X durante la exposición sin que esto incida directamente en la intensidad relativa de las líneas. Por otro lado, en el difractómetro, las líneas de difracción son medidas una tras otra y es imperativo mantener la intensidad del haz de rayos X constante cuando se quiere medir la intensidad relativa entre las diferentes líneas con precisión. Como las variaciones en voltaje son poco apreciables, el circuito del tubo de rayos X del difractómetro debe incluir un estabilizador de corriente y voltaje.

Los principales elementos que componen el difractómetro se pueden observar en el esquema 1.6: el espécimen está centrado en la posición C en un portamuestras plano, apoyado sobre una mesa H. La misma puede rotar sobre un eje O perpendicular al plano del dibujo. La fuente de rayos X es S, el foco es el blanco T del tubo de rayos X, S es normal al plano del esquema y por lo tanto también paralelo al eje de rotación O. Los rayos X divergen de la fuente y son difractados por el espécimen para formar un haz difractado que converge a la rendija F y llega al contador G. Existen rendijas especiales A y B que definen y coliman el haz incidente y difractado. Se puede colocar un filtro de radiación en un soporte especial para filtrar el haz difractado y suprimir gran parte de la radiación K_β de la fuente y radiación de fondo originada en el espécimen. Las ranuras receptoras y el contador están apoyados en el carro E, que puede girar alrededor del eje O y cuya posición angular 2θ puede leerse en la escala graduada K. Los soportes E y H están acoplados mecánicamente de modo que una rotación del detector en 2θ está acompañada automáticamente por una rotación de la muestra en θ . Este acople asegura que los ángulos de incidencia sobre y reflexión desde la muestra plana, siempre serán iguales entre sí e iguales a la mitad del ángulo total de difracción, una disposición necesaria para preservar las condiciones de enfoque. El contador puede accionarse mecánicamente a una velocidad angular constante alrededor del eje del difractómetro o moverse a cualquier posición angular deseada. La forma en que se utiliza un difractómetro para medir un patrón de difracción depende del tipo de circuito usado para medir la tasa de producción de pulsos en el contador. La tasa de pulsos puede medirse de dos maneras diferentes:

1. La sucesión de pulsos de corriente se convierte en una corriente continua, que se mide en un instrumento llamado medidor de tasa de conteo, calibrado en unidades como cuentas (pulsos) por segundo. Este tipo de circuito proporciona una indicación continua de la intensidad de los rayos X.
2. Los pulsos de corriente se cuentan electrónicamente en un circuito llamado contador, y la tasa de conteo promedio se obtiene simplemente dividiendo el número de pulsos contados por el

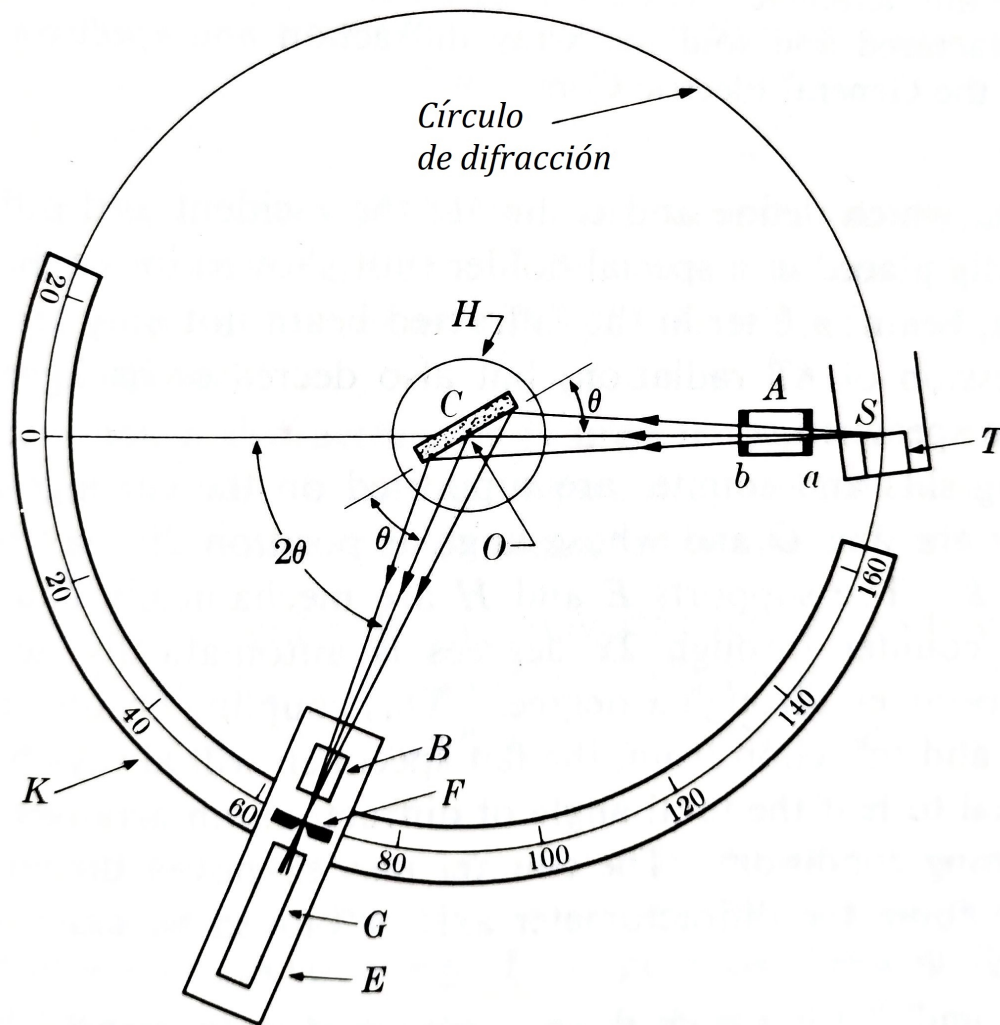


Figura 1.6: Esquema con los principales elementos de un difractómetro y su geometría.

tiempo empleado en contar. Esta operación es esencialmente discontinua debido al tiempo empleado en contar, y no puede usarse un circuito de conteo para seguir cambios continuos en la intensidad de los rayos X.

Correspondientemente con estos dos tipos de circuitos de medición, hay dos formas en que se puede obtener el patrón de difracción de un espécimen desconocido con un difractómetro:

1. **Continuo.** El contador se coloca cerca de 2θ y se conecta a un medidor de tasa de conteo. La salida de este circuito se conecta a un registrador automático de rápida acción del tipo utilizado para registrar cambios de temperatura medidos por un termopar. Luego, el contador

se mueve a una velocidad angular constante a través de valores crecientes de 2θ hasta que se escanea todo el rango angular. Al mismo tiempo, el gráfico de papel en el registrador se mueve a una velocidad constante, de modo que las distancias a lo largo de la longitud del gráfico son proporcionales a 2θ . El resultado es un gráfico que proporciona un registro de cuentas por segundo (proporcional a la intensidad difractada) frente al ángulo de difracción 2θ .

2. **Intermitente.** El detector se conecta a un sistema electrónico y se coloca en un valor fijo de 2θ durante un tiempo suficiente para registrar una cantidad precisa de pulsos. Luego, el contador se mueve a una nueva posición angular y se repite la operación. Todo el rango de 2θ se cubre de esta manera, y la curva de intensidad frente a 2θ se traza finalmente a mano. Cuando se mide el fondo continuo entre las líneas de difracción, el contador puede moverse en pasos de varios grados, pero las determinaciones del perfil de la línea pueden requerir mediciones de intensidad en intervalos angulares tan pequeños como $0,01^\circ$. Este método para obtener un patrón de difracción es mucho más lento que el que involucra un medidor de tasa y un registrador automático, pero produce mediciones de intensidad más precisas.

1.6.2. Tubo de rayos X

La presente subsección está mayormente basada en el libro *Elements of X-ray Diffraction*, escrito por B. Cullity [23].

La unidad de medida en el rango de los rayos X es el angstrom ($\text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$) y los rayos X usados para difracción tienen longitudes de onda $\lambda \approx 0,5 - 2,5 \text{\AA}$, mientras que la luz visible tiene una longitud de onda del orden de $6000 \text{\AA}$. Los rayos X ocupan una región entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético.

La radiación electromagnética transporta energía con un flujo que está asociado a la unidad de área perpendicular a la dirección por la que se propaga dicha onda, a este flujo se le llama intensidad I . Medir esta intensidad es dificultoso, por lo que generalmente se miden intensidades relativas, por ejemplo, al grado de apantallamiento de un film fotográfico expuesto a rayos X.

Estos son fenómenos que emergen de la descripción del electromagnetismo clásico pero, de acuerdo a la Teoría Cuántica, una onda electromagnética está compuesta por fotones. Cada fotón tiene asociada una energía $h\nu$, en donde h es la constante de Planck ($h \approx 6,63 \times 10^{-34} \frac{\text{J}}{\text{s}}$).

Si un haz de partículas cargadas se mueve en un campo coulombiano suficientemente intenso, las partículas pueden desacelerarse rápidamente emitiendo energía en forma de radiación. Por ejemplo, en un tubo de rayos X, se mantienen dos electrodos con una gran diferencia de potencial ($\approx 3 \times 10^4 \text{V}$). Esta diferencia de potencial rápidamente lleva a los electrones al ánodo (blanco), haciéndolos incidir en él con una velocidad muy alta, de hasta un tercio la velocidad de la luz. En este punto, en el ánodo, se producen rayos X en todas las direcciones. La mayor parte de la energía que interviene en este proceso se convierte en calor y menos de un 1% es energía emitida como rayos X. La longitud de onda de los rayos X emitidos por el tubo y su intensidad dependen del voltaje que se aplica entre cátodo y ánodo. En la Figura 1.7 se observa la intensidad relativa en un tubo de rayos X de Tungsteno (W) en función de la longitud de onda de rayos X emitidos. A medida que el voltaje se incrementa las longitudes de onda mínimas emitidas (máxima energía) son mayores; la energía total emitida por segundo es proporcional al área debajo de la curva y depende del número atómico del ánodo Z y de la corriente i del tubo de rayos X.

$$I_{\text{continuo}} = AiZV^m \quad (1.34)$$

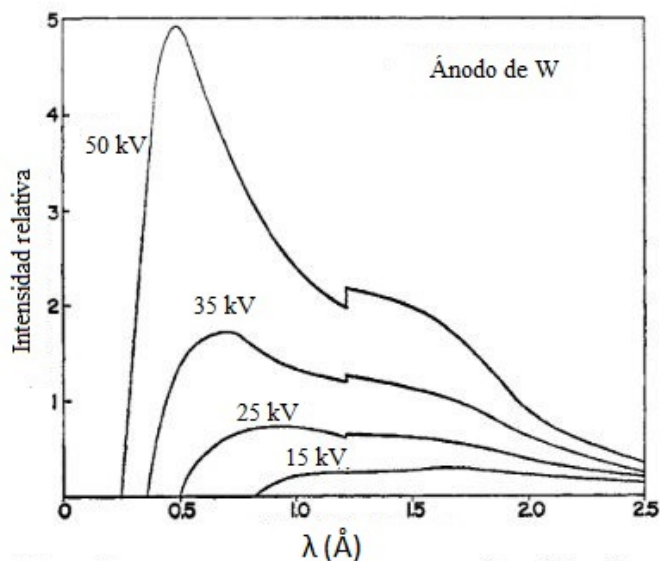


Figura 1.7: Distribución de rayos X y su rango de emisión en el espectro continuo de rayos X, para un ánodo (blanco) de W. Se calcula la intensidad relativa para voltajes de aceleración usuales en equipos de DRX.

En la ecuación anterior A es una constante de proporcionalidad y m es una constante (≈ 2). Los valores de intensidad de radiación continua que se requieran para determinados experimentos suelen determinar el material blanco del ánodo, siendo usuales para experimentos de DRX elementos como el Cu y el W.

Cuando se supera cierto valor de voltaje el blanco puede emitir radiación característica, la cual se observa como un máximo muy intenso y con una distribución estrecha en el espectro de rayos X. A estas radiaciones con longitudes de onda muy definidas y que dependen de cada material se les suele llamar *líneas características*. El conjunto de todas las líneas características forman el *espectro característico*. Es común el uso de dos notaciones para dar cuenta de las transiciones electrónicas que ocurren dentro del átomo para referirse a los fotones característicos emitidos durante estos procesos. Una de ellas es la notación Siegbhan que utiliza las letras K , L , M , *etc.* para designar las emisiones provenientes de distintas capas electrónicas en orden creciente de distancia al núcleo. La otra es la notación IUPAC que define las líneas características indicando las dos subcapas electrónicas que intervienen en la transición electrónica, esta antecede a la relajación del estado atómico y finaliza con la emisión de un fotón característico.

Las líneas más intensas observadas en un experimento de DRX son las líneas $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y K_{β} .

1.6.3. Texturas: Orientaciones cristalinas al azar y orientaciones preferenciales.

Cada grano en un agregado policristalino tiene orientaciones cristalográficas diferentes a la de sus vecinos. Estas orientaciones pueden estar distribuidas aleatoriamente en relación a una configuración

de orientaciones de referencia, o pueden agruparse en mayor o menor medida en una orientación preferencial o *textura*, es decir, la condición en la cual la distribución de orientaciones no es aleatoria.

Esta es una condición muy común en metales o aleaciones, más aún si son alambres o láminas, ya que el proceso de formación de estas geometrías conlleva una textura de deformación. Inclusive durante recocidos posteriores la muestra puede mantener alguna orientación preferencial, aún después de recrystalizar, debido a la influencia que tiene la textura de la matriz trabajada en frío en el proceso de nucleación y crecimiento de los nuevos granos. Orientaciones cristalinas preferenciales son naturales en productos metalúrgicos, rocas, cerámicos, fibras, láminas poliméricas artificiales y naturales.

Textura de fibra: En este tipo de texturas la orientación cristalográfica $[uvw]$ en la mayoría de los granos es paralela o casi paralela al eje del alambre. Orientaciones similares existen en alambres o fibras naturales y artificiales. Estos materiales tienen simetría rotacional sobre este eje de fibra; todas las orientaciones sobre este eje son equiprobables. Son esperables estas texturas en materiales formados por fuerzas con simetría rotacional, por ejemplo materiales formados por trefilado, estampado o extrusión.

Figura de polos: Una figura de polos es una proyección estereográfica con una orientación relativa específica al espécimen que muestra la densidad de polos en cada orientación del espacio para una dada configuración de planos cristalográficos.

El análisis de sólidos policristalinos por difracción de rayos X puede usarse en casos en los que el efecto de difracción es promediado en cientos de granos. Para un difractómetro y un material cuyos granos están orientados aleatoriamente, la intensidad medida está descrita por

$$I = |F|^2 p \times \frac{1 + \cos(2\theta)}{\sin(\theta)^2 \cos(\theta)} A(\theta) e^{-2\mu} \quad (1.35)$$

en donde I es la intensidad medida a un ángulo 2θ , θ es el ángulo de Bragg, F es el factor de estructura, p la multiplicidad del factor, $e^{-2\mu}$ es un factor de temperatura, $A(\theta)$ es un factor de absorción. La intensidad de una línea de difracción es proporcional al volumen irradiado del espécimen e inversamente proporcional al radio del difractómetro. Esta intensidad relativa I_r es el área bajo la curva de intensidad en función de 2θ .

Los desacuerdos radicales entre intensidades medidas para un espécimen A y otro B similar pero con orientación al azar, evidencian inmediatamente una orientación preferencial en el espécimen A.

1.6.4. Textura: Funciones ODF y PDF

Teniendo en cuenta la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (1.36)$$

en donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda del haz incidente y d_{hkl} la distancia interplanar de la familia de planos hkl , se puede medir la intensidad en función de θ con λ fijo o como función de λ con θ fijo si se usa un haz monocromático para irradiar la muestra y un detector móvil dispersivo en energía (EDS) o dispersivo en longitud de onda (WDS).

Para métodos de dispersión angular se puede configurar el detector de manera tal que cumpla la condición de Bragg para un dado plano (hkl) y rotar la muestra de manera tal que varíe la orientación de los cristalitos respecto del detector como se indica en la Figura 1.8 construida por Einhorn [24].

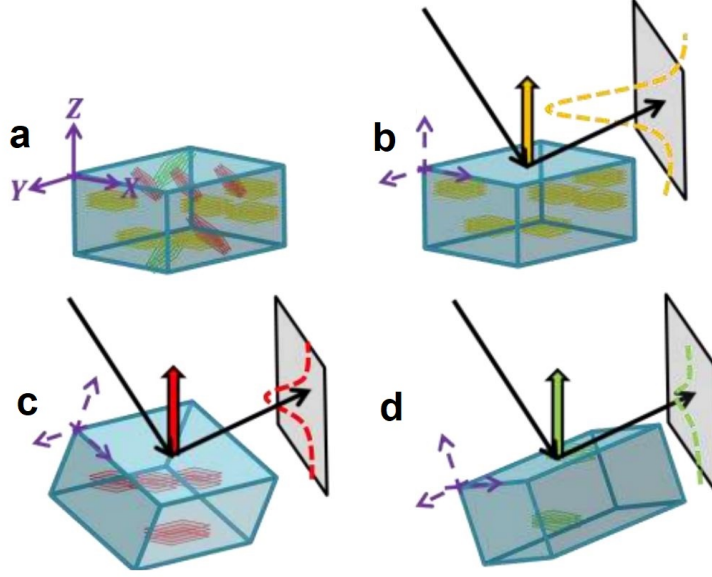


Figura 1.8: a: Orientación de granos en una muestra policristalina texturada a, b, c y d: Mediciones de intensidad de difracción con la muestra rotada en diferentes direcciones que cumplen la condición de Bragg para alguna familia de planos (hkl) . Figura construida por Einhorn [24].

La *orientación* puede ser definida por una matriz g_{ij} que rota las coordenadas del espécimen $\vec{k}_s = (x, y, z)$ en las coordenadas del cristal $\vec{k}_c = (x', y', z')$ tal que

$$\vec{k}_s = [g]\vec{k}_c \quad (1.37)$$

Los ejes cristalinicos están orientados en el sistema $\vec{k}_s = (x, y, z)$ y la desviación está dada por $[g]$. Una dirección del cristal $\vec{h}$ o del espécimen $\vec{r}$ se puede representar como una combinación lineal de los vectores base que describen el sistema del espécimen o el sistema del cristal ($\vec{k}_s$ y $\vec{k}_c$). Como el cristal tiene simetrías y direcciones cristalográficas equivalentes hay orientaciones que son simétricamente equivalentes. Si existe un elemento $\vec{q}$ en la clase de Laue del cristal tal que $[g]\vec{q} = [g']$, entonces $[g]$ y $[g']$ son simétricamente equivalentes.

Por otro lado, la *función distribución de orientaciones* (ODF) $f(g)$ es una función que proporciona el número de cristalitos con orientación g en el espécimen [25] y la *función distribución de polos* (PDF) es el análogo bidimensional a la ODF; está dada por $P(\vec{h}, \vec{r})$ y describe la fracción en volumen de cristales en el espécimen con plano de red normal (o dirección cristalina) $\vec{h}$ orientada paralela a alguna dirección del espécimen $\vec{r}$.

La relación entre la PDF y la ODF está descrita por

$$P(\vec{h}, \vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(g) d\gamma \quad (1.38)$$

donde γ es el ángulo a través del cual $\vec{h}$ puede ser rotada permaneciendo paralela a $\vec{r}$.

1.6.5. Modelo armónico para muestras texturadas

Para algunos materiales cuyos patrones de difracción son inherentemente complicados debido al solapamiento de picos de difracción adyacentes (materiales compuestos, compuestos intermetálicos, cerámicos de alta temperatura, etc) y con una textura evidente se desarrollaron varios métodos para describir la orientación preferencial de los cristalitos dentro de dichas muestras. La correcta descripción de la textura fue parte del refinamiento por el método de Rietveld (que se describe en el próximo capítulo) desde sus comienzos.

La función $A(\vec{h}, \vec{r})$ describe el cambio en la intensidad de las reflexiones de Bragg debido a la textura [26]. Este factor depende de la orientación de $\vec{h}$ y $\vec{r}$. Para aplicar la *descripción generalizada de armónicos esféricos* para la textura de la muestra podemos escribir este factor como

$$A(\vec{h}, \vec{r}) = 1 + \sum_{l=2}^{L_{max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} k_l^m(\vec{h}) k_l^n(\vec{r}) \quad (1.39)$$

Los dos términos $k_l^m(\vec{h})$ y $k_l^n(\vec{r})$ toman valores de acuerdo a la simetría del cristal y la muestra respectivamente. El valor L_{max} es elegido de acuerdo a la magnitud, complejidad de la textura y la calidad de los datos experimentales. Solo los términos pares contribuyen a $A(\vec{h}, \vec{r})$ ya que los patrones de difracción son centro-simétricos respecto de la simetría del cristal; los términos impares no pueden ser correctamente determinados. Si el cristal está orientado al azar todos los C_l^{mn} son cero y $A(\vec{h}, \vec{r}) = 1$. Los valores de los coeficientes C_l^{mn} tanto como los ángulos que determinan la orientación de la muestra pueden ser optimizados mediante el método de Rietveld; de la misma forma, es posible determinar las funciones ODF y PDF utilizando este modelo mediante la medición de un conjunto de difractogramas. Un modelo alternativo que podría usarse para describir la textura es el modelo E-WIMV [27], aunque el mismo generalmente requiere de mayores tiempos de cálculo. El potencial de cada modelo, las imprecisiones inherentes a cada uno, otras características y aspectos sobre éstos (modelo armónico, WIMV, del modelo de vector o método de Williams) para medir la ODF fueron estudiados por Matthies y col. [28]. El modelo armónico ha sido probado y demostrando ser eficiente y de pocos requerimientos de cálculo en comparación con el modelo WIMV, principalmente para la inversión de figuras de polos obtenidas experimentalmente y la reconstrucción de la función ODF a partir de las mismas. En 1992 Popa [29] utilizó el modelo armónico en un software que implementaba el método de Rietveld para medir un difractograma de una placa rectangular de Al_2O_3 de 0,7 mm de espesor y 65 mm de ancho. Popa no dispuso de información sobre la textura, es decir, no tenía figuras de polos medidas experimentalmente sino sólo una sugerencia del historial termomecánico de la muestra; aun así, logró obtener buen acuerdo entre los parámetros estructurales de su muestra y los reportados por Jorgensen y Rotella para la muestra de Al_2O_3 .

Se eligió el modelo armónico para describir la textura en las estructuras cristalinas estudiadas durante este trabajo debido a su relativa simplicidad, su fundamento con sentido físico y el costo relativamente bajo de cálculo. No se dispuso de figuras de polo medidas experimentalmente.

1.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

1.7.1. Principios básicos

Para enunciar y formalizar los principios básicos por los cuales se explican los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se recurrió al abordaje que realizan G.W.H. Höhne, W. F. Hemminger y H.J. Flammersheim en su libro *Differential Scanning Calorimetry* [30]. Un Calorímetro Diferencial de Barrido (*Differential Scanning Calorimeter*, DSC) de flujo de calor pertenece a los calorímetros del tipo de intercambio de calor. En este tipo de DSCs se produce un intercambio con el ambiente de una cantidad bien definida de calor a medir, que fluye a través de un camino bien definido y estudiado mediante un proceso de conducción. La señal primaria de la medición es una diferencia o variación de temperatura y determina la intensidad del calor intercambiado; el flujo de calor intercambiado Φ es proporcional a la variación térmica. Existen diferentes tipos de DSC: de disco, de torreta o del tipo cilindro. Como el sistema utilizado para las mediciones experimentales en esta tesis fue un DSC tipo disco se va a detallar más sobre su funcionamiento.

En los DSC cuyo sistema de medición es tipo disco el intercambio ocurre a través de un disco que funciona como apoyo para las muestras sólidas, las cuales van colocadas dentro de un crisol. Este tipo de DSC tiene la ventaja de ser de diseño simple y fácil de realizar, con gran sensibilidad; el volumen de la muestra es pequeño y el intercambio calórico entre el horno y la muestra es limitado, por lo que se permiten tasas medias de calentamiento y enfriamiento.

La característica esencial en estos sistemas de medición es que el flujo principal de calor pasa del horno a la muestra simétricamente mediante el disco de conductividad térmica media. Las muestras (o los contenedores de las muestras) se colocan en posiciones simétricas respecto al centro del disco, en las cuales se integran sensores de temperatura; cada sensor cubre aproximadamente el área de apoyo del respectivo contenedor de la muestra. Esto permite calibrarlo sin importar la posición de la muestra dentro del contenedor. Se utilizan metales, cuarzos vítreos o cerámicos como materiales para el disco y termocuplas o termómetros de resistencias como sensores. En la Figura 1.9 se observa un esquema con los principales elementos que componen un DSC tipo disco.

Cuando el horno es calentado linealmente en el tiempo, el calor fluye del disco hacia las muestras. Si el arreglo es simétrico el mismo calor fluye hacia la muestra y la muestra de referencia. La señal de diferencia de temperatura medida ΔT es cero (generalmente se mide una diferencia de potencial). Si este estado de equilibrio estacionario es perturbado por una transición en la muestra, aparece una señal de flujo de calor proporcional a la diferencia de temperatura

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} \sim \Delta T = T_S - T_R \quad (1.40)$$

En todo el rango de temperaturas de operación siempre habrá un ΔT que dependa de la temperatura y las propiedades de la muestra. Esta señal, como se mencionó anteriormente, se traduce a una señal de voltaje. El flujo de calor medido Φ_m está asignado a una señal ΔT , con el equipo calibrado

$$\Phi_m = -k' \Delta T \quad (1.41)$$

donde k' es la constante de calibración. Además para el flujo de calor medido por el equipo y el flujo de calor calibrado Φ vale

$$\Phi = K_\Phi \Phi_m \quad (1.42)$$

con K_Φ una constante de proporcionalidad.

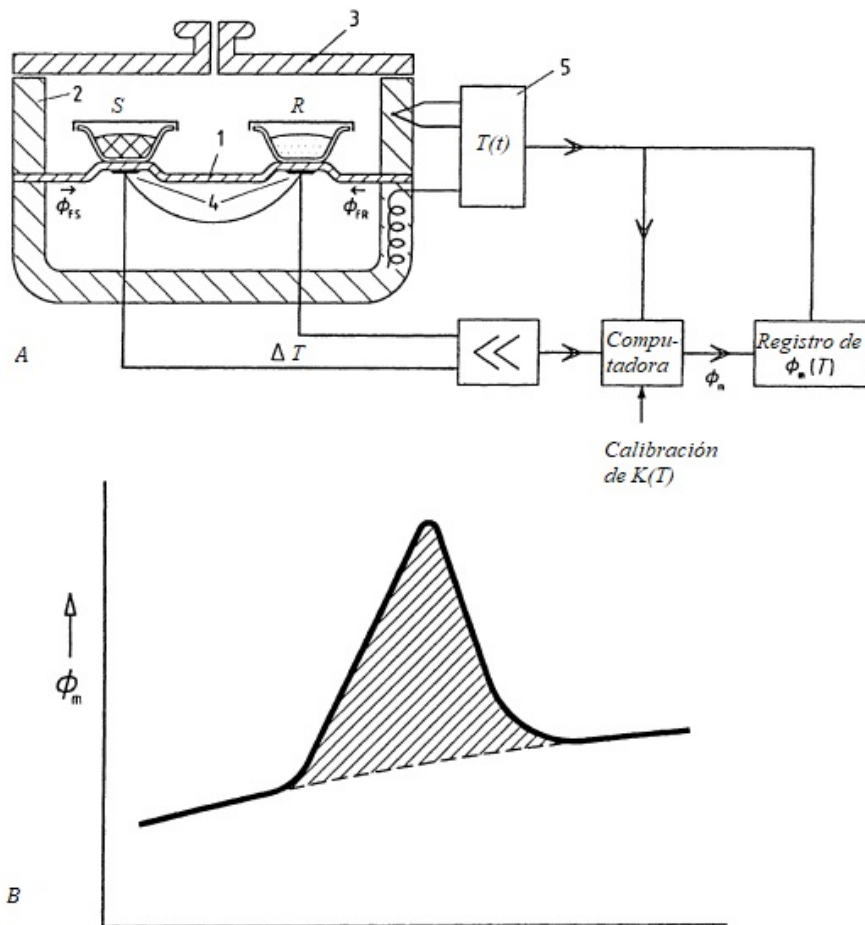


Figura 1.9: A. Un esquema con los principales elementos de un DSC tipo disco: 1 disco, 2 horno, 3 tapa, 4 sensor térmico, 5 programa y control, S crisol con la muestra a medir, R crisol de referencia (puede llevar muestra de referencia), Φ_{FS} es el flujo de calor del horno a la muestra, Φ_{FR} es el flujo de calor del horno a la muestra de referencia, Φ_m es el flujo de calor medido y K es el factor de calibración. B. Curva esquemática del flujo de calor medido Φ_m .

1.7.2. Sustracción de la Zeroline

Al ser imposible medir en un DSC perfectamente simétrico, la diferencia entre la señales provenientes del sistema de la muestra vacío y el sistema de la referencia vacío no es exactamente cero en todo el rango de temperatura medido. Esto también se aplica a la medición de la curva con ambos crisoles vacíos.

Para obtener el flujo de calor que entra o sale por la superficie de la muestra es necesario determinar una segunda medición con el crisol de la muestra vacío, o *zeroline*, y sustraérsela a la curva medida con la muestra estudiada (dentro del crisol). Un primer problema es que para corregir la asimetría instrumental del DSC es necesario abrirlo para efectuar un experimento posterior al otro. Esto dificulta asegurar que las propiedades de simetría no cambien entre ambos experimentos; por eso el DSC debe cumplir requerimientos exigentes como calorímetro.

Es normal primero sustraer la zeroline y luego realizar correcciones sobre las escalas de temperatura y flujo de calor. Esto se hace cuando las correcciones a las mediciones y a la línea base son del mismo orden. En todos los otros casos el procedimiento es inverso: primero se realizan las correcciones y luego se sustrae la zeroline. Este proceso se esquematiza en la Figura 1.10, para una muestra Zr 8,97 % wt. Al de la firma Leico calentada a una velocidad de 5 K/min.

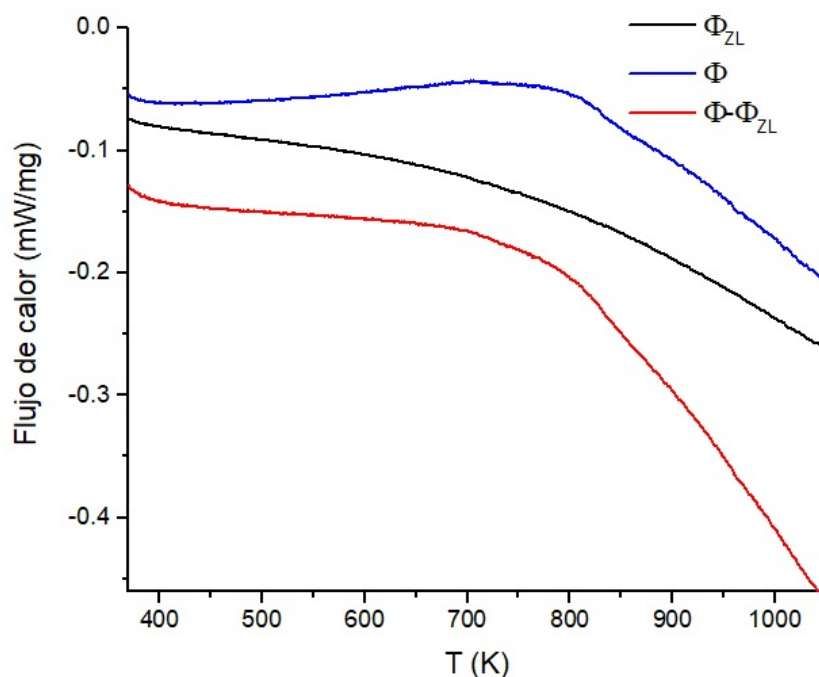


Figura 1.10: Φ correspondiente a una medición con el crisol con muestra, la zeroline y luego de la extracción de la misma.

1.7.3. Sustracción de la Baseline

La *línea base* se mide en condiciones estacionarias. Es decir, durante una transición o reacción, la línea base está definida como la curva entre la temperatura inicial T_i y la temperatura final T_f entre las cuales ocurre una reacción. Se define esta línea base como la curva que se hubiera medido en ese rango si todos los cambios de calor específico a presión constante c_p hubiesen ocurrido sin aporte o absorción de calor correspondiente a la transición o reacción. Esta línea base debe determinarse con diversos criterios según la naturaleza del fenómeno que se está estudiando, y es una curva esencial para determinar el área del pico correspondiente a dicha reacción o transición que es, básicamente, el calor latente de dicho proceso.

Para transiciones de primer orden, sin cambios asociados al c_p (cambios en los mecanismos de transporte de calor), existen varias formas de construir la línea base. Es importante aclarar que sólo puede construirse una línea base definitiva en el caso en que sólo ocurren variaciones del c_p ; cambios asociados a los mecanismos de transporte de calor dan como origen incertidumbres en la forma de la línea base. Los métodos más comunes para medir dicha línea son:

1. Para reacciones o transformaciones irreversibles sin cambios apreciables de c_p , la línea base se puede determinar repitiendo el experimento con la misma muestra cuyo proceso de reacción llegó a su fin. Un ejemplo de este tipo de procesos puede ser el recocido de un metal deformado plásticamente en donde se aniquilan los defectos de red creados durante la deformación. En estos casos la línea base se puede construir interpolando la segunda curva medida en la región térmica de la transición, en $[T_i, T_f]$. La incertidumbre en la determinación de esta curva está ligada a la incertidumbre para medir flujos de calor del DSC. Si el calor específico del producto que reaccionó es diferente al de la muestra original este método no puede usarse.
2. Cuando un cierto grado de la reacción es conocido, aunque sea de manera aproximada, la línea base puede construirse de acuerdo a van der Plaats [31]

$$\left(\frac{d\Phi}{dT}\right)_{bl} = [1 - \alpha(t)] \left(\frac{d\Phi}{dT}\right)_{T_i} + \alpha(t) \left(\frac{d\Phi}{dT}\right)_{T_f} \quad (1.43)$$

Esta construcción permite describir el cambio en pendiente de la línea base en función de la velocidad de avance de la reacción $\alpha(t)$, entre las temperaturas $[T_i, T_f]$, esto quiere decir que $\alpha(t) = 0$ para $T \leq T_i$ y $\alpha(t) = 1$ para $T \geq T_f$. En el intervalo entre T_i y T_f vale como aproximación que

$$\Phi_{bl} = (1 - \alpha(t))\Phi_{i,ex} + \alpha(t)\Phi_{f,ex} \quad (1.44)$$

en donde $\Phi_{i,ex}$ y $\Phi_{f,ex}$ son los valores extrapolados desde T_i y T_f de la curva $\Phi(T)$ en el rango de temperatura de la reacción $[T_i, T_f]$.

Estas extrapolaciones pueden ser calculadas como polinomios que ajusten la curva $\Phi(T)$ aunque como condición para la validez del método es necesario que la diferencia de pendientes de la curva $\Phi(T)$ en T_i y T_f no sea significativa. En este caso se puede calcular el área del pico (calor involucrado en la transición) integrando

$$\int_{T_i}^{T_f} (\Phi(T) - \Phi_{bl}) dT \quad (1.45)$$

Se pueden observar estas cantidades en la Figura 1.11

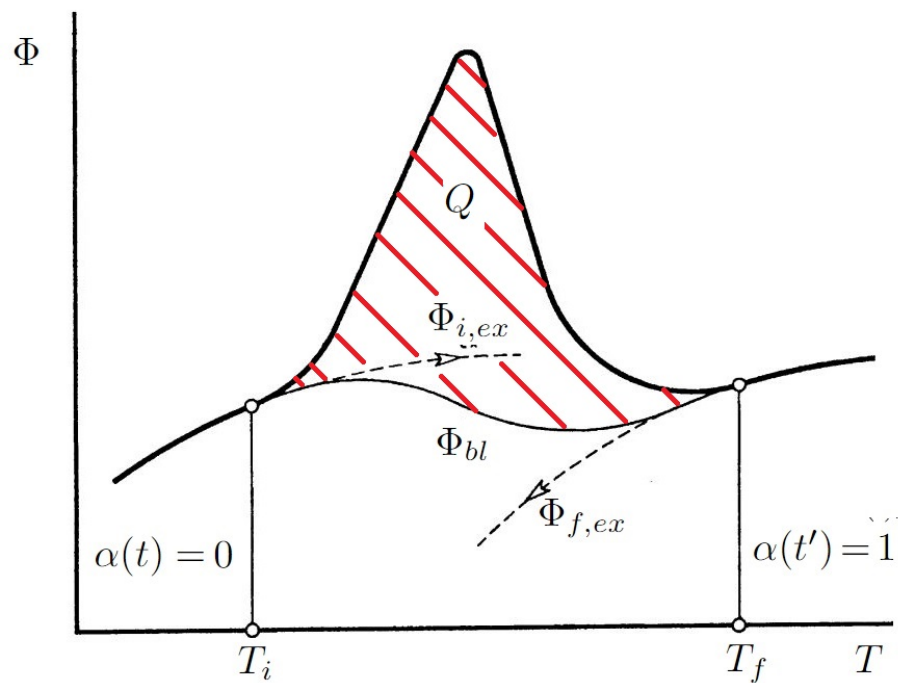


Figura 1.11: Método descripto para determinar la línea base mediante extrapolaciones de la curva $\Phi(T)$ en la región de interés $[T_i, T_f]$ donde ocurre la reacción.

Capítulo 2

Métodos experimentales

2.1. Materiales

En esta sección se describen las muestras estudiadas durante el transcurso de este trabajo. Todas ellas devienen de firmas comerciales que producen aleaciones de uso nuclear, por esta razón, el contenido de impurezas es el de ésta categoría de materiales de grado comercial. Las aleaciones Zr-Al contienen elementos como el O, Fe, C, N ó Si como impurezas principales; mientras que las aleaciones de Zr-Nb contienen como impurezas mayoritarias O, Fe, C y Cr (840, 500, 140 y 74 ppm respectivamente). A continuación se enumeran las aleaciones estudiadas:

1. Zr 8,6 % wt. Al: Esta muestra tiene una composición nominal Zr 8,6 % wt. Al. Fue provista por la empresa *TELEDYNE WAH CHANG*.
2. Zr 8,6 % wt. Al - TT: Esta muestra tiene una composición nominal de Zr 8,6 % wt. Al. Fue provista por la empresa *TELEDYNE WAH CHANG* y fue tratada térmicamente siendo calentada hasta los 900 K durante un periodo de aproximadamente 60 minutos.
3. Zr 8,97 % wt. Al: Esta muestra tiene una composición nominal Zr 8,97 %wt Al. Esta, es la composición nominal correspondiente a la fase intermetálica Zr_3Al . Esta muestra fue provista por la empresa *LEICO INDUSTRIES, INC*. Su pureza es mayor al 99 % según la propia información de la firma.
4. Zr 8,97 % wt. Al - TT: Esta muestra tiene una composición nominal Zr 8,97 % wt. Al. Su pureza es mayor al 99 % y fue tratada térmicamente siendo calentada hasta los 900 K durante un periodo de aproximadamente 60 minutos.
5. Zr 8,97 % wt. Al - TT: Esta muestra tiene una composición nominal Zr 8,97 % wt. Al. Su pureza es mayor al 99 % y fue tratada térmicamente siendo calentada hasta los 1050 °C (1323 K) durante un tiempo aproximado de 137 horas (5,7 días).
6. Zr 1 % wt. Nb: Esta muestra tiene una composición nominal de Zr 1 % wt. Nb con impurezas de oxígeno que están entre 900 y 1300 ppm. Fue provista por la empresa *TELEDYNE WAH CHANG*. Considerando las impurezas su composición puede estar entre estos valores: Zr ($98,85 \pm 0,528$) % wt.; Nb ($1,04 \pm 0,0728$) % wt. y O ($0,11 \pm 0,02$) % wt.

2.2. Preparación de las muestras

2.2.1. Análisis de imagen y Difracción de rayos X (DRX)

Para determinar las fracciones en volumen de cada fase presente en las distintas muestras estudiadas, dichas muestras fueron preparadas para obtener imágenes por microscopía óptica y para ser estudiadas mediante Difracción de rayos X (DRX). Para ello las muestras fueron desbastadas en equipos modelo Metaserv 2000 y pulidas con equipos modelo Ecomet polisher 250 rpm, ambos de la firma comercial Buehler Ltd. y propios del laboratorio, siguiendo el método descrito a continuación:

1. El primer paso consiste en incluir la muestra de un espesor suficiente (≈ 3 mm) en baquelita, resina conductora o acrílico el cual es preparado para ser volcado dentro de un aro circular, en donde se coloca la muestra a estudiar. El diámetro de dicho aro y su espesor se elige adecuadamente para su correcta colocación en cada equipo utilizado.
2. Luego la muestra es desbastada utilizando un equipo de desbaste o pulidora metalográfica Metaserv 2000 en diferentes pasos. Una primera fase consiste en el desbaste grueso de la superficie, el cual se hace mediante una sucesión de papeles abrasivos, disminuyendo la granulometría de las partículas abrasivas en cada etapa de la serie para avanzar en el desbaste. En esta fase, la muestra se desbasta durante un tiempo t_i y su superficie es observada entre etapas de desbaste por medio de un microscopio óptico para monitorear el estado topográfico de la superficie. Generalmente, la observación mediante campo oscuro permite revelar fácilmente la presencia de rayas profundas en la muestra generadas en esta etapa de desbaste. En cada paso realizado es importante disminuir el tamaño de grano del papel abrasivo una vez que se observa la eliminación de las rayas generadas por el papel anterior, y las nuevas rayas producidas en la muestra son completamente paralelas y abarcan toda la superficie de la misma. Si se cumple dicha condición y el tiempo de desbaste es suficiente (al menos 2 veces el tiempo t_i aplicado con el papel inmediatamente superior) se puede pasar a desbastar con partículas de tamaño inmediatamente menor al utilizado. Los tamaños típicos de papel abrasivo son:
 - a) 220
 - b) 320
 - c) 400
 - d) 600
 - e) 1000
 - f) 1200

Es importante rotar la muestra 90° al pasar de un papel con una granulometría al siguiente con el fin de poder monitorear el avance del desbaste y lograr que la deformación provocada durante un paso previo sea minimizada durante el paso siguiente.

3. Luego de conseguido el desbaste grueso al finalizar con el papel abrasivo de 1200 se puede realizar un pulido fino utilizando pasta de diamante y un disco giratorio de pulido, en donde se adhiere un paño (en este caso se utilizó uno de la firma Struers) capaz de retener partículas con diámetros del orden de $\approx 1 \mu m$. Este se humedece con un lubricante -generalmente etilenglicol- para hacer más eficiente el proceso, mejorar la reproducibilidad y precisión del

pulido, eliminar residuos y evitar los daños producidos por calor excesivo en las muestras. Durante esta etapa se pule durante un tiempo no menor a 20 minutos pasando por paños con partículas de diamante de

- a) $6\ \mu m$
- b) $1\ \mu m$

Es importante verificar luego del pulido el estado de la superficie con un microscopio óptico. En esta etapa la deformación es relativamente pequeña, por lo que no es necesario borrar las líneas paralelas producidas por las partículas abrasivas y, en cambio, se pule la muestra en todas las direcciones. En algunos casos, si la microestructura presenta diferencias notables de dureza entre las fases presentes se puede lograr un revelado tenue de la microestructura, como en el caso de las muestras Zr-Al analizadas en esta tesis.

4. Ataque químico:

El ataque se realiza por inmersión o frotado con algodón embebido en un reactivo cuya composición química se elige para que revele la microestructura seleccionada, atacando de manera preferencial zonas específicas de la microestructura. Este ataque puede durar algunos segundos hasta que la microestructura sea revelada. Uno de los más usados es nital (ácido nítrico y alcohol), para la gran mayoría de los metales ferrosos. En este caso se utilizaron cinco reactivos distintos para poder obtener el mejor revelado. Las soluciones preparadas fueron

- a) 50 % H_2O + 45 % HNO_3 + 5 % HF
- b) 50 % H_2O + 47 % HNO_3 + 3 % HF
- c) 50 % Glicerina + 45 % HNO_3 + 5 % HF
- d) 50 % Glicerina + 47 % HNO_3 + 3 % HF
- e) 60 % Glicerina + 20 % HNO_3 + 20 % HF

De estos cinco reactivos utilizados el que mejor logró revelar la microestructura en las aleaciones de Zr-Al y Zr-Nb utilizadas en esta tesis fue el reactivo a); aunque se exploraron diversos tiempos de ataque $t_a (< 30\ s)$, las mejores preparaciones se lograron frotando con un algodón la superficie de la muestra durante un tiempo óptimo $2 < t_o < 3\ s$.

2.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para llevar a cabo los experimentos de DSC se cortaron láminas de $\approx 4\ mm$ de espesor del material en el estado de recepción (*as cast*) de las aleaciones Zr 8,6 % wt. Al y Zr 8,97 % wt. Al, pertenecientes a la División Transformaciones de Fase del Centro Atómico Constituyentes (DTF, CAC). El seccionado del material se llevó a cabo con una cortadora de precisión IsoMet 1000 de la firma Buehler con discos de diamante, para evitar deformaciones considerables del material durante el corte. Se priorizó cortar de manera que permitiese realizar los experimentos sin desperdiciar una cantidad significativa del material inicial debido a lo escaso del mismo. Luego de eso, las láminas de 4 mm fueron utilizadas para cortar, utilizando una cortadora de electroerosión, cilindros de aproximadamente 4 mm de diámetro y entre 3 y 4 mm de altura.

El funcionamiento básico de la cortadora consiste en producir un potencial eléctrico entre el electrodo y la pieza que se desea mecanizar. Esto genera un arco de corriente muy intenso

a través de la sección del electrodo hacia la muestra, que remueve material de la misma. Como resultado se logra mecanizar la pieza con la sección del electrodo. Un esquema sintético de un electroerosionador puede verse en la Figura 2.1. La muestra se asegura a la mesa de fijación, la cual se sumerge en el tanque de trabajo, lleno de un aceite dieléctrico. La muestra se sumerge aproximadamente 4 cm debajo de la superficie. La función del aceite dieléctrico es la de proporcionar un medio para la descarga eléctrica y refrigerar la muestra. En el porta electrodos se sujeta el electrodo de Cu que se utiliza como seccionador del perfil que se desea cortar, en este caso cilíndrico. Mediante las perillas A y B se posiciona el electrodo sobre la muestra.

Se mecanizaron muestras para realizar varios experimentos de DSC tanto de las muestras Zr 8,6 % wt. Al como de las muestras Zr 8,97 % wt. Al a 3 velocidades de calentamiento/enfriamiento diferentes.

Las muestras preparadas se pesaron con una balanza analítica de dos campos de la firma Mettler AE 240 perteneciente a la División Transformaciones de Fase del Centro Atómico Constituyentes (DTF, CAC). Las masas (m) y su incertidumbre (U_m) utilizadas para estos experimentos se presentan en la Tabla 2.1

$(m \pm 0,01)$ mg	Zr 8,6 % wt. Al	Zr 8,6 % wt. Al
5 K/min	134,43	149,73
20 K/min	129,70	152,65
35 K/min	126,78	121,21

Tabla 2.1: Masas de las muestras utilizadas en los experimentos de DSC de las aleaciones Zr 8,6 % wt. Al y Zr 8,97 % wt. Al a tres velocidades diferentes.

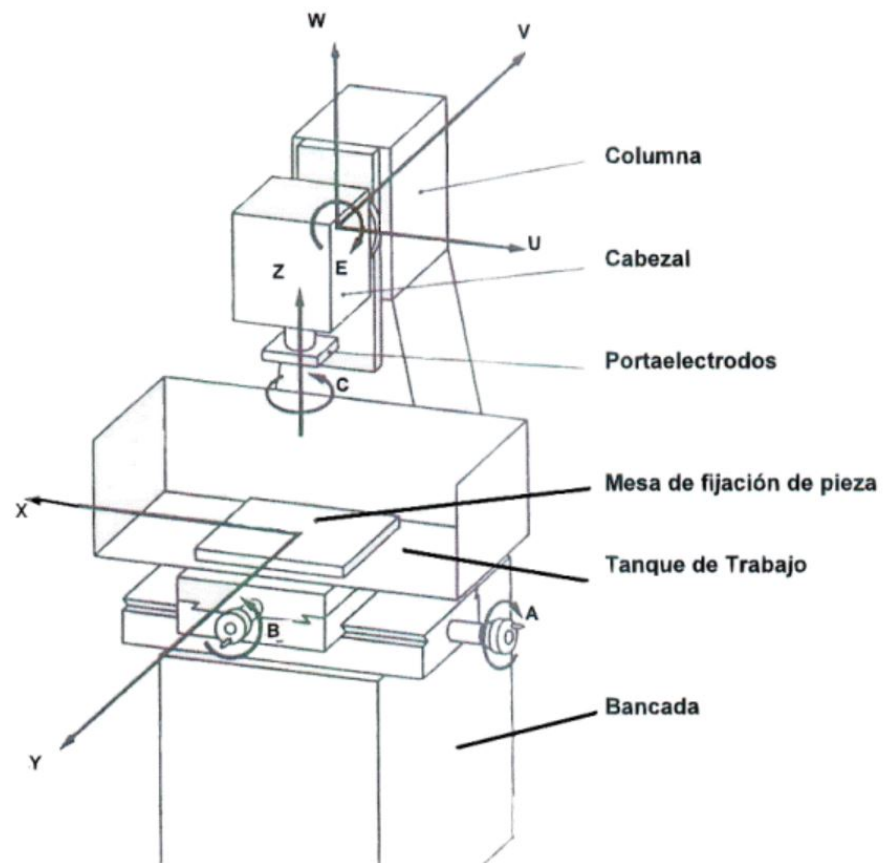


Figura 2.1: Esquema con los elementos básicos de un electroerosionador.

2.2.3. TEM: preparación de láminas delgadas

La obtención de una *buena lámina delgada* es el primer paso de toda observación en el microscopio electrónico de transmisión. Las técnicas de pulido electrolítico permiten la obtención de buenas láminas delgadas en la mayoría de los metales y aleaciones; un pulido electrolítico correcto es el que permite obtener una superficie suficientemente delgada como para poder ser observada por transmisión, con superficies lisas y brillantes.

El pulido electrolítico se llevó a cabo en los laboratorios de la División Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes, mediante el dispositivo automático Tenupol 5, de la firma Struers. Para emplear esta técnica, es necesario preparar pequeños discos del material con un diámetro de 3 mm y un espesor aproximado de 150 μm , los cuales se obtuvieron mediante la utilización de un punzón aplicado sobre una lámina previamente adelgazada. Luego los discos son adelgazados mediante el proceso de disolución anódica, llegando a espesores de entre 0,05-1 μm . La elección de un espesor correcto para el caso de estudio depende del número atómico de la muestra y el voltaje de aceleración; por ejemplo, para electrones acelerados con 100 kV un espesor de 1 μm de Al es delgado y, para aceros, hasta varios cientos de nm sería delgado [32].

Los primeros electropulidos se realizaron utilizando una solución compuesta por un 95 % de etanol y un 5 % de ácido perclórico, a una temperatura aproximada de -33 °C y con un voltaje de 20,5 V. Se sabe que las aleaciones base de Zr son susceptibles a la absorción de hidrógeno durante el electropulido y que esta absorción de hidrógeno puede inducir una hidruración de la fase Zr_3Al que conduce a una transformación de fase cristalina a amorfa. Tappin y col. [33] estudiaron el efecto de la temperatura de la solución de electropulido, variando entre -50 °C y 20 °C, en una aleación compuesta por Zr_3Al ordenado con la presencia de algunas islas de Zr_2Al . En su estudio observan la aparición de un perfil periódico en la superficie similar al observado en aleaciones de Al y Zn por otros autores, durante la etapa de electropulido de la muestra para TEM. Al realizar el electropulido con un reactivo similar al utilizado en este trabajo observó -junto con el cambio en la topografía de la muestra- la presencia de una fase Zr_3Al amorfa. Esta fase aparece cuando el electropulido se realiza con reactivo a temperaturas mayores a -50 °C. Meng y col. [34], en un trabajo previo, estudiaron como la fase Zr_3Al amorfiza a temperaturas altas -de hasta 500 °C- posterior a su hidruración y observaron que, previo a transformar, la fase cristalina sufre un aumento de volumen de un 2,4 %, medido por medio del cambio en su parámetro de red.

Tappin concluye que la absorción de H implica grandes deformaciones en los cristales adyacentes a la superficie y esto conlleva la formación de una superficie con una topografía periódica típica. En sus estudios, la muestra pulida en la solución de ácido perclórico a baja temperatura (-50 °C) no contiene una cantidad medible u observable de la fase Zr_3Al amorfizada luego del pulido electroquímico. Teniendo en cuenta el trabajo de Tappin y col. como el de Meng y col. se realizaron electropulidos de muestras preparadas a temperaturas de -50 °C aproximadamente. A tan bajas temperaturas, el electrolito se vuelve muy viscoso. La alta viscosidad requiere ajustar el caudal de la solución a un valor mayor que el utilizado comúnmente. Esto implica un caudal de 48 (escala completa de 50) a - 60 °C [35], en comparación con un valor aproximado de 15, utilizado normalmente para pulir muestras en la misma solución a temperaturas mayores que -30 °C hasta temperatura ambiente.

2.3. Equipos experimentales utilizados

Difracción de rayos X:

La mayor parte de los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en el difractómetro Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK320497, Gerencia Investigación y Aplicaciones (GIyA), Gerencia de Área Investigación, Desarrollo e Innovación (GAIDI) del Centro Atómico Constituyentes (CAC). Las muestras de aleaciones que no cumplían con los tamaños mínimos de área necesarios para ser estudiadas en este difractómetro fueron estudiadas mediante experimentos en un difractómetro Panalytical Empyrean del laboratorio INN del Centro Atómico Constituyentes.

Calorimetría Diferencial de Barrido:

Los experimentos de DSC fueron realizados en un equipo de la firma SETARAM Labsys Evo (TG-DSC 1600 °C) con control de flujo gaseoso. El mismo permite controlar la atmósfera en la cual se realiza el experimento -en este caso se utilizó siempre atmósferas de Ar- y alcanza temperaturas cercanas a 1600 °C en análisis térmico diferencial. A su vez, permite medir en simultáneo la variación de masa mediante un sensor termogravimétrico.

Las muestras preparadas se pesaron con una balanza analítica de dos campos de la firma Mettler AE 240 perteneciente a la División Transformaciones de Fase del Centro Atómico Constituyentes (DTF, CAC).

Microscopía Electrónica de Transmisión:

Para una caracterización más detallada de las fases presentes se realizaron observaciones en una de las aleaciones estudiadas en esta tesis en un microscopio electrónico de transmisión Phillips CM 200, operado a 160 kV, el cual pertenece a la División Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales, CNEA.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica por medio de la cual se puede visualizar la estructura interna de un material haciendo incidir un haz de electrones sobre una muestra.

A grandes rasgos, esta técnica proporciona una imagen de la estructura cristalina de la muestra como resultado de la difracción de los electrones incidentes; sin embargo, en materiales amorfos, donde no hay orden cristalino, el contraste observado proviene principalmente del espesor másico. La Figura 2.2 muestra una foto real del TEM utilizado en el laboratorio (izquierda) y un esquema simple de los componentes de un TEM convencional (derecha). El mismo está compuesto por:

- a) Cañón de electrones: produce un haz de electrones monocromático y semi-coherente.
- b) Lentes condensadoras: la función de estas lentes es concentrar un haz paralelo de electrones sobre una zona elegida de la muestra.
- c) Lente objetivo: esta lente genera la primera imagen, la cual luego es amplificada por todo el sistema de lentes subsiguiente. La aberración y cualquier distorsión deben ser reducidas al mínimo posible para evitar la amplificación de estos problemas.
- d) Lente intermedia: esta produce una segunda imagen magnificada de la muestra o de su diagrama de difracción.

e) Lente proyectora: es la lente que magnifica la segunda imagen sobre la pantalla del microscopio.

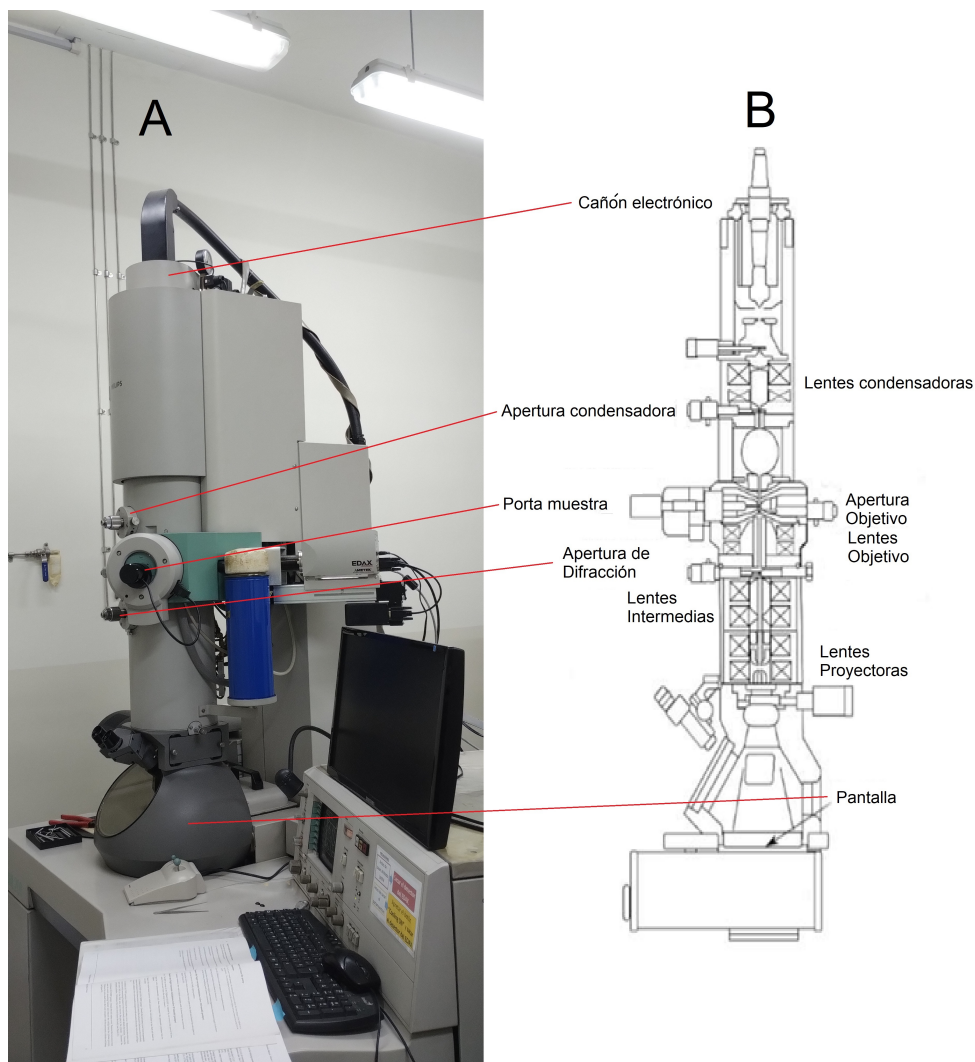


Figura 2.2: A: Foto real del Microscopio electrónico de transmisión Philips CM 200, del laboratorio de Microscopía de la Gerencia Materiales, CNEA. B: Esquema simple de los elementos principales que componen un Microscopio electrónico de transmisión.

En la Figura 2.3 se muestra el diagrama esquemático de rayos para dos modos de operación, a saber, imagen y difracción. El primer modo se observa en el lado izquierdo e involucra la inserción de una apertura en el plano focal imagen del lente objetivo (donde se forma el diagrama de difracción) para seleccionar el haz transmitido (imagen de campo claro) o un haz difractado (imagen de campo oscuro). En esta modalidad, ninguna de las dos imágenes contendrá información acerca de la estructura cristalina, dado que dicha información está contenida en el diagrama de difracción, producido por los electrones que se difractan a través de la muestra. Para visualizar el diagrama de difracción, se ajusta el sistema óptico de manera tal que focalice el plano focal imagen del lente objetivo y se observe el diagrama con cierto factor de magnificación, como se muestra en el lado derecho de la misma figura. El microscopio opera, entonces, en el modo difracción. Normalmente la operación de pasaje de imagen a difracción se realiza mediante un solo movimiento (de perilla o botón) que controla la corriente de la lente intermedia.

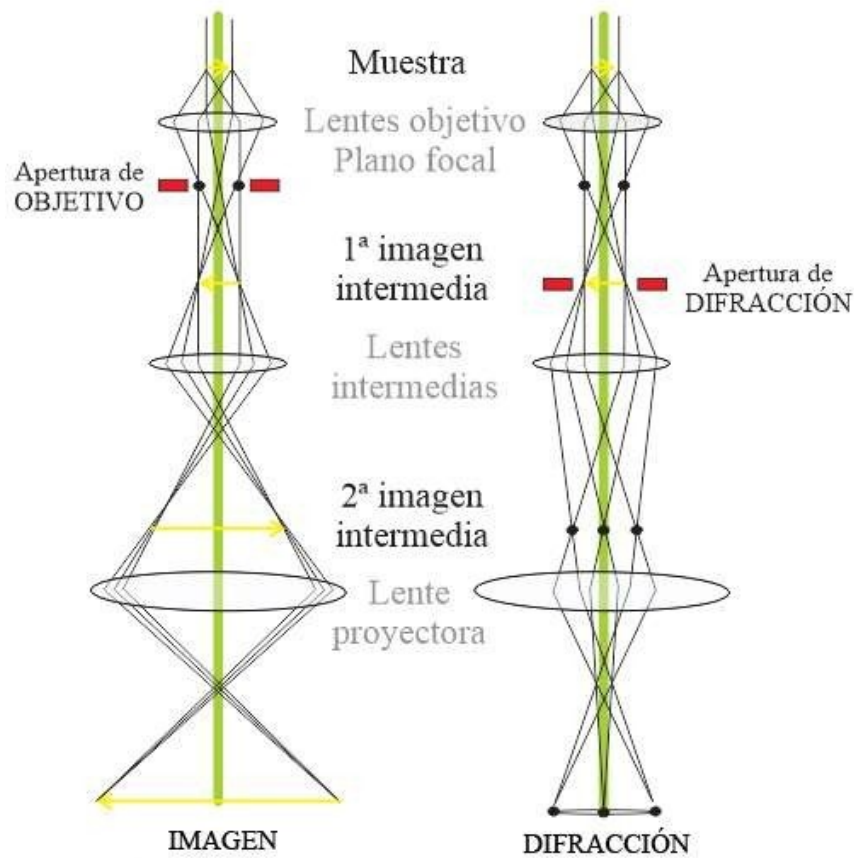


Figura 2.3: Camino de rayos para observaciones en modo imagen (izquierda) y para observaciones en modo difracción (derecha).

En un microscopio electrónico es posible obtener el diagrama de difracción de una zona bien determinada de la muestra, mediante la técnica conocida como *difracción por un área selecta*. Para ello, en el plano en que se forma la primera imagen, dada por la lente objetivo, se introduce una apertura de un cierto diámetro D , denominada *apertura de difracción* o *apertura de área selecta*; esto se observa en la Figura 2.3 (derecha). Esta operación es equivalente a introducir una apertura de diámetro M veces menor sobre la muestra, siendo M el aumento de la lente objetivo. Por lo tanto, sólo los electrones que han atravesado un área de diámetro D/M llegarán a la pantalla final, tanto para formar la imagen electrónica como el respectivo diagrama de difracción.

Para el estudio de las distintas fases que pueden estar presentes en una muestra, se inclina la muestra de modo tal de obtener diagramas de difracción de las mismas en un dado *eje de zona* (z). El eje de zona es la intersección de un conjunto de planos cristalográficos como se muestra en la Figura 2.4. Cuando el eje de zona es paralelo al haz de electrones, el diagrama de difracción se observa como en la imagen inferior de la misma Figura.

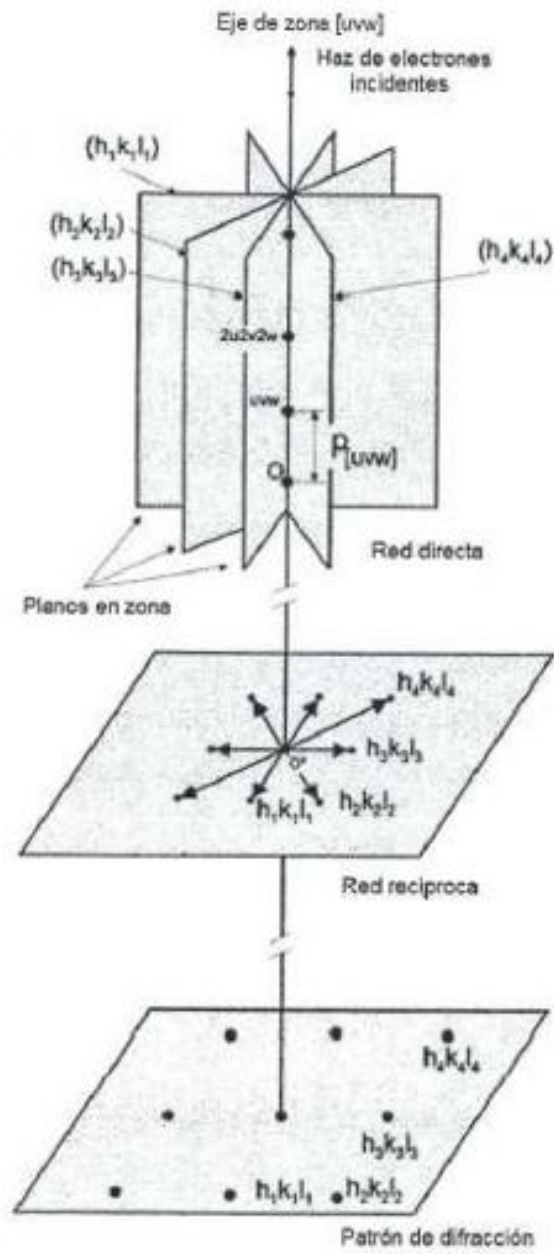


Figura 2.4: Condición de difracción de un eje de zona $[uvw]$.

2.4. Procedimientos

2.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2.5 se observa un espectro de difracción de rayos X medido sobre un espécimen de aleación Zr 8,97 % wt. Al (Zr-Al-Leico) en el difractómetro Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK320497, Gerencia Investigación y Aplicaciones (GIyA), Gerencia de Área Investigación, Desarrollo e Innovación (GAIDI) del Centro Atómico Constituyentes (CAC).

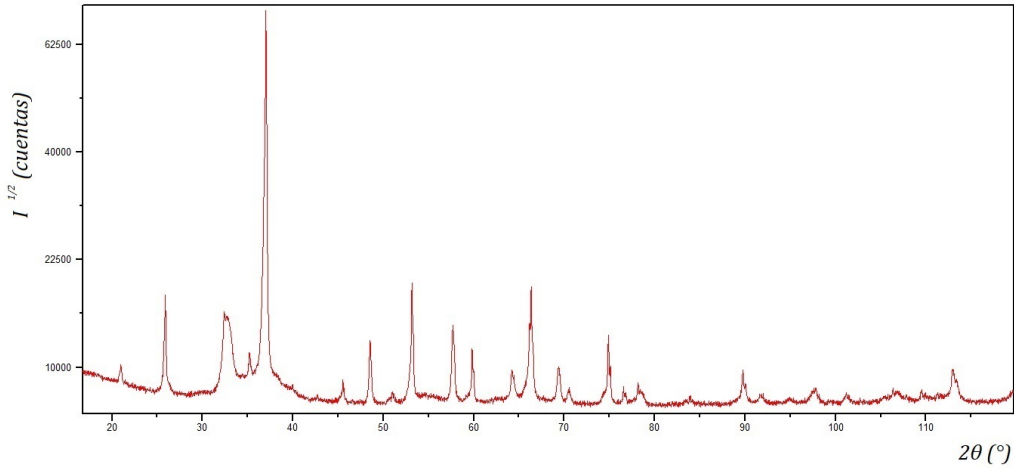


Figura 2.5: Espectro de difracción de rayos X medido sobre una muestra provista por la firma Leico Industries, Inc. de Zr 8,97 % wt. Al. El difractograma abarca el rango 2θ entre 17° y 120° .

Los experimentos de DRX se llevaron a cabo utilizando radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ y $\text{CuK}_{\alpha 2}$ con monocromador. Se tomaron picos ubicados entre 17 y $120^{\circ}(2\theta)$ en pasos de 0.02° . Esta muestra fue sometida a un experimento de difracción haciendo incidir rayos X sobre superficies plano-paralelas preparadas previamente con pulido mecánico (llegando hasta paños de $1\text{ }\mu\text{m}$) como se mencionó en 2.2. La identificación de fases presentes en las muestras se realizó cotejando la información experimental con la existente sobre el sistema Zr-Al para una primera identificación de los picos de reflexión de cada fase. Esta primer etapa se realizó por inspección visual de los picos experimentales; luego se recurrió a la optimización de parámetros mediante el método de Rietveld para lograr un conjunto de parámetros que describa las intensidades difractadas medidas experimentalmente.

2.4.2. Método de Rietveld

El método de Rietveld [36] consiste en realizar un ajuste de cuadrados mínimos hasta conseguir una descripción adecuada de un cierto patrón de difracción o difractograma, y en lo posible, la mejor descripción de dicho patrón. Para eso, se utiliza un patrón de difracción calculado, que está basado en modelos de refinamiento de las estructuras cristalinas presentes en la muestra, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características como parámetros de red, que puedan ser modelados. Una de las características clave de este método es la retroalimentación entre la mejora en el conocimiento de la estructura y la mejora en la asignación de la intensidad observada a reflexiones de Bragg individuales parcialmente superpuestas.

Los patrones de difracción son guardados, digitalizados y asociados a una intensidad y_i para muchos cientos de pasos de medición. Estos incrementos i pueden asociarse a un valor $2\theta_i$ en experimentos de DRX. Estos pasos oscilan, generalmente, entre $0,01^\circ$ y $0,05^\circ$ de 2θ . El mejor ajuste de cuadrados mínimos debe describir adecuadamente las intensidades de todos estos canales y_i .

La cantidad minimizada durante el ajuste de cuadrados mínimos es

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.1)$$

donde $\omega_i = \frac{1}{y_i}$, y_i es la intensidad medida en el paso i -ésimo, y_{ci} es la intensidad calculada teóricamente en el paso i -ésimo y la suma es sobre todos los pasos del patrón de difracción.

El patrón de difracción del espécimen cristalino puede ser pensado como un conjunto de perfiles de reflexión individuales, cada uno con una altura, posición, ancho, una cola que decae gradualmente con la distancia a la posición del pico y un área integrada proporcional a la intensidad de Bragg I_k , donde k son los índices de Miller hkl . Esta intensidad es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura $|F_k|^2$.

La importancia del método de Rietveld radica en que permite asignar intensidades a reflexiones de Bragg particulares y resolver solapamientos de picos de distintas reflexiones con menos esfuerzo que el que debería invertirse por otros métodos. Sin embargo, es necesario contar con parámetros de modelización razonablemente buenos para empezar.

Típicamente, varias reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad y_i observada en un paso arbitrario i del patrón. Las intensidades calculadas y_{ci} son determinadas a partir de los valores $|F_k|^2$ calculados del modelo de estructura cristalina; sumando las contribuciones tanto de reflexiones cercanas como del fondo. Se puede escribir entonces

$$y_{ci} = S_f \sum_{j=1}^{N_f} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{peak}} L_k |F_{k,j}^2| S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + y_{bi} \quad (2.2)$$

donde S_f es el factor de escala, f_j es la fracción de fase de cada una de las N_f fases presentes en la muestra, V_j es el volumen de celda de cada fase, L_k contempla la polarización de Lorentz y factores de multiplicidad, $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es el perfil de cada pico centrado en la posición $2\theta_{k,j}$, $P_{k,j}$ es la función de orientación preferencial, A_j es un factor de absorción de la fase

j -ésima y y_{bi} es la contribución del fondo en el paso i -ésimo. Esta contribución del fondo suele describirse como un polinomio de grado cinco

$$y_{bi}(2\theta_i) = \sum_{n=0}^{N_B} a_n (2\theta_i)^n \quad (2.3)$$

en donde a_n son coeficientes a determinar.

Otra opción para la descripción del fondo es mediante la interpolación de los puntos experimentales con funciones lineales de 2θ . Si bien esta descripción no proviene de una observación fenomenológica, permite una sustracción apropiada del fondo en estos experimentos. La función del perfil de reflexión $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ aproxima efectos instrumentales y aberraciones de la muestra debidas a absorción, desplazamientos, ensanchamientos por efecto de tamaño del cristal o microtensiones.

La dependencia del ancho H del perfil de reflexiones, también denominado *FWHM* (*full width at half maximum*) medido en función del ángulo difractado, se modela típicamente con la ecuación dada por Caglioti [37]

$$H^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (2.4)$$

donde U , V y W son parámetros refinables. Además, existen varios parámetros que permiten estimar la bondad del ajuste realizado para un difractograma por este método; estos parámetros son llamados parámetros *GofF*, en inglés, *goodness of fit*. Se pueden definir algunos de estos parámetros por las siguientes ecuaciones

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_{i=1}^N (\omega_i y_{ci})^2}} \quad (2.5)$$

con ω_i definido por

$$\omega_i = \sqrt{\frac{1}{y_i}} \quad (2.6)$$

y el parámetro R_{exp} definido por la ecuación

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N (\omega_i y_{ci})^2}} \quad (2.7)$$

en donde N es el número de puntos del difractograma experimental y P el número de parámetros optimizados. El parámetro R_{wp} es valioso porque su valor absoluto no depende del valor absoluto de las intensidades, pero sí depende del fondo de difracción. Con un fondo alto, es más fácil alcanzar valores muy bajos de R_{wp} . A medida que aumenta el número de picos (estrechos), se hace más difícil obtener un buen valor para este parámetro de bondad. Para un buen ajuste en fases complejas debe cumplir $R_{wp} < 0,1$ ó $R_{wp}(\%) < 10\%$, mientras que para una fase cúbica, simple y de pocos picos debería ser $R_{wp} < 0,08$ ó $R_{wp}(\%) < 8\%$ para que el ajuste sea considerado aceptable.

Por su parte, el parámetro R_{exp} es el valor mínimo de R_{wp} que se puede alcanzar utilizando un cierto número de parámetros refinables. El parámetro *GofF* está definido como el cociente entre R_{wp} y R_{exp} , y debe cumplir $1 < GofF < 2$ para que se pueda considerar un buen resultado producto de la rutina de refinamiento de parámetros.

2.4.3. MAUD

Se utilizó el software abierto (*open source*) MAUD [38] (por sus siglas en inglés, Materials Analysis Using Diffraction), diseñado por Luca Lutterotti, con el propósito de describir matemáticamente los difractogramas medidos y realizar un proceso de optimización de parámetros mediante la minimización de la diferencia de cuadrados entre las intensidades medidas y las calculadas teóricamente, siguiendo el método de Rietveld. Este programa implementa dicho método y mediante la optimización de parámetros, tanto instrumentales como estructurales, permite realizar la identificación de fases (tanto cristalinas como amorfas), la determinación de estructuras cristalinas o su refinamiento, el análisis cuantitativo de fases, la determinación de grados de cristalinidad, el análisis microestructural contemplando los ensanchamientos de las reflexiones de Bragg debido a tamaño de cristalito y microtensiones, el análisis de textura u orientaciones preferenciales en las fases presentes etc.

Durante el progreso del proceso de refinamiento de parámetros de un difractograma el programa minimiza S_y de la ecuación 2.1. Además este programa utiliza funciones Pseudo-Voigt $pV(x)$ para la descripción de los picos de reflexiones de Bragg; esta función no es una convolución de una función Lorentziana $L(x)$ y una función Gaussiana $G(x)$, como sí lo es la función Voigt $V(x)$. La función $pV(x)$ está definida como

$$pV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x) \quad (2.8)$$

en donde η es un parámetro que pesa la fracción del pico que puede ser representada por una función Gaussiana. Tanto $G(x)$ como $L(x)$ comparten la posición x_0 del centro del pico, la altura h del máximo del pico y el valor FWHM, también denotado como Γ , es decir su ancho completo a la altura media.

Otra de las características del programa MAUD es que permite la utilización de distintos modelos de ensanchamiento de las reflexiones de Bragg, debido a tamaño de cristalito y microtensiones en el material. Entre dichos modelos se encuentra el llamado LB POPA (line broadening Popa), propuesto por Popa [39] que describe el ensanchamiento de los picos de reflexiones de Bragg en función de las microtensiones a las cuales está sometido el cristal o los tamaños de cristalito involucrados para todos los grupos de Laue, permitiendo además calcular el radio promedio del cristal $\langle R_h \rangle$. Mediante el proceso de optimización de parámetros el modelo de Popa permite agregar parámetros $2R_i$ (diámetro del cristalito) para mejorar la descripción del difractograma que luego son utilizados para el cálculo de $\langle R_h \rangle$.

Para las clases cristalinas $6/mmm$ (hexagonales), por ejemplo, grupos espaciales $P6_3/mcm$ y $P6_3/mmc$ el radio cristalino promedio del cristalito es

$$\langle R_h \rangle = R_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_4^0(x) + R_3 P_6^0(x) + R_4 P_6^6(x) \cos(6\phi) + \dots \quad (2.9)$$

mientras que para cristales cúbicos con clases espaciales $m3m$ y grupos espaciales $P/m - 3m$

$$\langle R_h \rangle = R_0 + R_1 K_4^1(x, \phi) + R_2 K_6^1(x, \phi) + R_3 K_6^2(x, \phi) + \dots \quad (2.10)$$

en donde $P_2^m(\cos(\phi))$ son las funciones normalizadas de Legendre y los coeficientes $K_4^1(x, \phi)$, K_6^1 y K_6^2 están definidos como

$$K_4^1(x, \phi) = 0, 3046972 \times P_4^0(x) + 0, 3641828 \times P_4^4(x) \cos(4\phi) \quad (2.11)$$

$$K_6^1(x, \phi) = -0,1410476 \times P_6^0(x) + 0,527751 \times P_6^4(x) \cos(4\phi) \quad (2.12)$$

$$K_6^2(x, \phi) = -0,4678013 \times P_6^2(x) \cos(2\phi) + 0,3153415 \times P_6^6(x) \cos(6\phi) \quad (2.13)$$

El programa MAUD devuelve, luego del proceso de optimización, los parámetros $2R_i$ (diámetro) optimizados.

2.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido

En esta tesis se intentó abordar el experimento de DSC con distintas metodologías, especialmente en lo que hace a la sustracción de la baseline. En un primer intento se desarrollaron experimentos con una rutina de calentamiento/enfriamiento doble. El objetivo fue construir con el segundo ciclo térmico una línea de base para caracterizar las posibles transformaciones o reacciones que hubieran ocurrido en la muestra durante el primer ciclo.

Así, previamente a someter la muestra al ciclo correspondiente se ejecutó el mismo ciclo con el crisol vacío para poder extraer la zeroline como se mencionó en 1.7.2; en la Figura 2.6 se muestra el ciclo térmico al cual fue sometido el crisol (blanco) y el flujo térmico que se mide durante el mismo. Los experimentos fueron realizados en una atmósfera controlada con flujo de argón y fueron sometidos a ciclos térmicos similares tanto las aleaciones Zr 8,6 % wt. Al como las de composición Zr 8,97 % wt. Al. En las Tablas 2.2, 2.3 y 2.4 se detallan los ciclos térmicos a los cuales se sometieron las muestras de estas aleaciones.

La metodología a) que consiste en sustraer la baseline mediante la segunda corrida no fue efectiva y no pudieron observarse picos asociados a transformaciones estudiados por otros autores. En las curvas de flujo de calor obtenidas mediante este método para estas muestras -que, en principio, contienen más fases que las estudiadas por Geist- se observan picos anchos durante el calentamiento que abarcan regiones de temperatura de hasta 400 K; su dependencia funcional con la temperatura no es simétrica ni se ajusta a una función analítica de relativa simplicidad. Estos motivos sugieren que la metodología a) no es adecuada por lo que se prosiguió utilizando la metodología b) que consiste en construir la baseline mediante una extrapolación de la curva de flujo calórico como se explicó en 1.7.3. El flujo de calor de las reacciones observadas se ajustó, en cada caso, con una función Gaussiana, descrita por la ecuación

$$H_i = H_0 + \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} e^{-2(\frac{T-T_i}{w})^2} \quad (2.14)$$

en donde H_0 es un flujo de calor constante, A_i es el área de cada distribución Gaussiana, T_i es el centro de la distribución y w es su ancho.

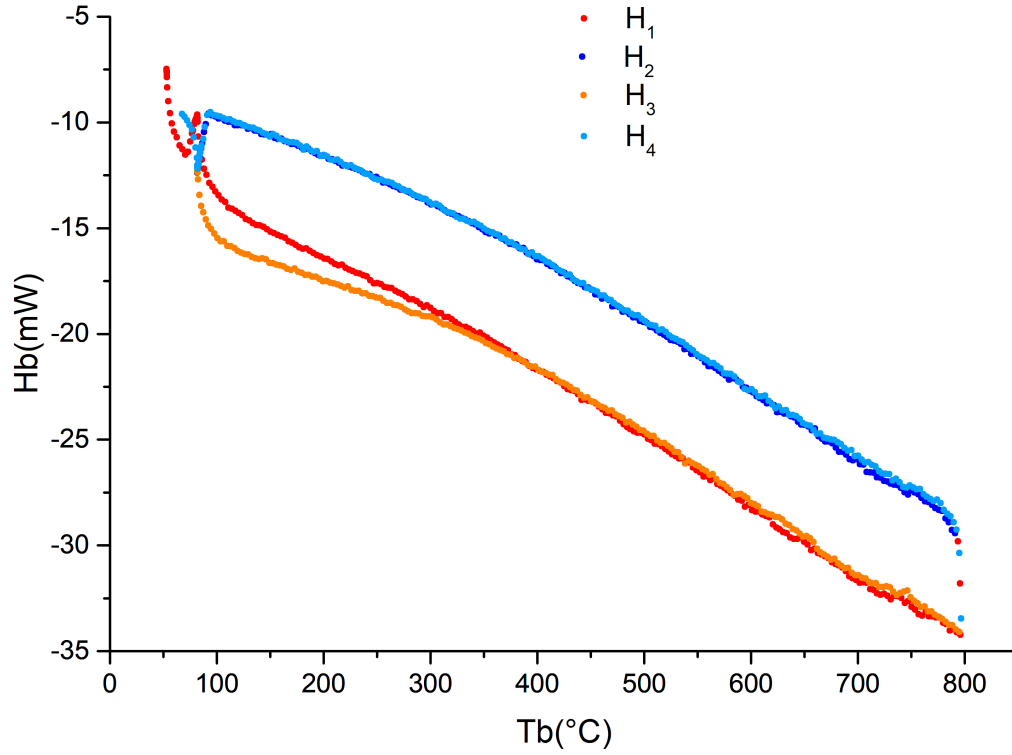


Figura 2.6: Termograma obtenido durante el ciclo térmico al cual se sometieron las aleaciones (5 K/min). Flujo de calor H_i (el flujo exotérmico es positivo en el gráfico) involucrado durante cada proceso; T_b es la temperatura del crisol (blanco). En color rojo la primera etapa de calentamiento, en color azul la primera etapa de enfriamiento, en color naranja la segunda etapa de calentamiento y en color celeste la segunda etapa de enfriamiento.

5 K/min			
T_0 [K]	T_f [K]	t[min]	dT/dt [K/min]
Primera corrida			
323	323	5	0
323	353	6	5
353	353	10	0
353	1073	144	5
1073	353	144	5
Segunda corrida			
353	353	30	0
353	1073	144	5
1073	353	144	5
353	353	10	0
353	323	6	5

Tabla 2.2: Temperatura de inicio T_0 , temperatura final T_f , tiempo de duración de la etapa de la rutina térmica t y velocidad de calentamiento $\frac{dT}{dt}$ de dicha etapa para el experimento a 5 K/min.

20 K/min			
T_0 [K]	T_f [K]	t[min]	dT/dt [K/min]
Primera corrida			
323	323	5	0
323	353	6	5
353	353	10	0
353	1073	36	20
1073	1073	5	0
1073	353	36	20
Segunda corrida			
353	353	30	0
353	353	30	0
1073	1073	5	0
1073	353	36	0
353	353	10	0
353	323	6	5

Tabla 2.3: Temperatura de inicio T_0 , la temperatura final T_f , tiempo de duración de la etapa de la rutina térmica t y velocidad de calentamiento $\frac{dT}{dt}$ de dicha etapa para el experimento a 20 K/min.

35 K/min			
T_0 [K]	T_f [K]	t [min]	$\frac{dT}{dt}$ [K/min]
Primera corrida			
323	323	5	0
323	353	6	5
353	353	10	0
353	1073	20,57	35
1073	1073	10	0
1073	353	20,57	35
Segunda corrida			
353	353	30	0
353	1073	20,57	35
1073	1073	10	0
1073	353	20,57	35
353	353	10	0
353	323	6	5

Tabla 2.4: Temperatura de inicio T_0 , la temperatura final T_f , tiempo de duración de la etapa de la rutina térmica t y velocidad de calentamiento $\frac{dT}{dt}$ de dicha etapa para el experimento a 35 K/min.

2.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

Para identificar la estructura cristalina de las distintas fases mediante el diagrama de difracción de electrones se utilizó el software Java Electron Microscopy Simulation (JEMS) [40]. Una vez cargada la información de las condiciones experimentales y cristalográficas de las fases precipitadas que se estima podrían estar presentes en la muestra (a saber, grupo espacial y parámetros de red) se procesa el diagrama de difracción con el software para identificar las soluciones admisibles. Como resultado, se obtiene un posible cristal y el eje de zona correspondiente al diagrama de difracción observado.

Para electrones acelerados con un voltaje mayor a 100 kV, la longitud de onda asociada, λ_e , debe calcularse teniendo en cuenta las correcciones de la relatividad especial de Einstein [32] según la ecuación

$$\lambda_e = \frac{h}{[2m_0eV(1 + \frac{eV}{2m_0c^2})]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.15)$$

donde $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js es la constante de Planck, $m_0 = 9,109 \times 10^{-31}$ kg es la masa en reposo del electrón, $e = -1,602 \times 10^{-19}$ C es la carga del electrón y $V = 160$ kV es el voltaje de aceleración utilizado en las observaciones por TEM realizadas en esta tesis. Con esta configuración, el valor para la longitud de onda del electrón es $\lambda_e = 2,85 \times 10^{-12}$ m ó $\lambda_e = 2,85$ pm. Por otro lado, la distancia entre el haz transmitido y cualquier punto en el diagrama de difracción -en el caso de un monocristal- ó el radio de un anillo en el patrón de difracción -en el caso de un material amorfo- puede conocerse en función de la longitud de cámara L y la distancia interplanar d_{hkl} por la ecuación [32]

$$R_a = \frac{L\lambda_e}{d_{hkl}} \quad (2.16)$$

Utilizando las ecuaciones 2.15 y 2.16 y mediante una calibración adecuada utilizando un diagrama o anillo de difracción estándar (como por ejemplo uno de Au) es posible medir distancias interplanares d_{hkl} de las reflexiones (hkl) que se desean estudiar.

Capítulo 3

Resultados y discusión

Como se mencionó anteriormente, los resultados experimentales obtenidos durante la primera etapa de esta tesis permitieron acumular evidencias que incentivaron a la formulación de un segundo objetivo para la tesis y, con ello, el diseño de una secuencia de experimentos *ad hoc* para lograr caracterizar las muestras estudiadas.

Antes de presentar los resultados, se resume en la Tabla 3.1 el conjunto de técnicas experimentales aplicadas mediante un tñlde (✓) mientras que las técnicas que no se realizaron se señalan con el símbolo correspondiente a conjunto vacío (∅) sobre cada una de dichas muestras.

	Zr 8,6 % wt. Al	TT	Zr 8,97 % wt. Al	TT	TT-137 h-1050 °C	Zr 1 % wt. Nb
AI	✓	∅	✓	✓	✓	✓
DRX	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SEM-EDS	✓	✓	∅	∅	∅	∅
DSC	✓	∅	✓	∅	∅	∅
TEM	∅	∅	✓	∅	∅	∅

Tabla 3.1: Técnicas experimentales aplicadas a cada muestra. La columna llamada TT corresponde a la aleación con la composición dada (a la izquierda) tratada térmicamente. Nomenclatura: AI:Análisis de imagen; DRX: Difracción de rayos X; SEM-EDS: Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X. DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido. TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión.

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante los experimentos de difracción de rayos X para las muestras estudiadas en el transcurso de esta tesis. Como se mencionó en 2.4.1 se midieron difractogramas para las muestras mencionadas en 2.1 y luego fueron procesados mediante el método de Rietveld; como resultado del procesamiento, se obtuvieron las fracciones de fases en volumen para cada muestra.

3.1.1. Zr 8,6 % wt. Al

La muestra cuya composición nominal es Zr 8,6 % wt. Al fue irradiada luego de ser preparada como se menciona en 2.2. Su superficie aproximada es $1\text{ cm} \times 1,7\text{ cm}$ y se obtuvo un difractograma entre los ángulos de 15° y 120° en 2θ , con θ el ángulo de Bragg. El difractograma medido para dicha muestra se puede observar en la Figura 3.1. Siguiendo las descripciones metalográficas realizadas por Schulson [2] en aleaciones de Zr 8,6 % wt Al, se propuso la presencia de las fases α -Zr, Zr_2Al , y Zr_5Al_3 en la muestra analizada. Debido a esto se esperó observar picos de Bragg de reflexiones provenientes de estructuras cristalinas de estas fases; si bien los parámetros de red de dichas fases no eran conocidos previamente, se partió de información inicial sobre estas estructuras detallada por Pearson [41]. Además, al observar que muchas de las reflexiones no eran descritas por las fases identificadas por Schulson, se propuso para la descripción del difractograma la presencia de Zr_3Al . Como la solidificación de esta aleación se realizó en condiciones muy alejadas del equilibrio es posible que ciertas fases, que no debieran estar presentes a temperatura ambiente y para esta composición (en condiciones de evolución termodinámica de equilibrio), aun se observen en esta muestra. Esto se explica debido a la lentitud de la cinética de las transformaciones peritectoides $\beta\text{-Zr} + \text{Zr}_5\text{Al}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al}$, $\beta\text{-Zr} + \text{Zr}_2\text{Al} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Al}$. El diagrama de equilibrio de fases Zr-Al indica que las únicas fases que debieran estar presentes para una composición de Zr 8,6 % wt. Al son α -Zr y Zr_3Al , fuera del equilibrio, es posible encontrar otras fases o compuestos intermetálicos como también menciona Schulson en su trabajo. El patrón de difracción de rayos X permitió corroborar que las líneas de difracción no eran descritas solamente por las fases α -Zr y Zr_3Al , si no que además sugiere la presencia de fases cristalinas como Zr_2Al y $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$.

El fondo de difracción se describió como se mencionó en la sección 2.4.2, utilizando un polinomio de grado cinco; este representa la contribución del fondo a la intensidad observada como función de la variable 2θ y responde a la fenomenología. Para esto es importante eliminar la contribución de las intensidades de las reflexiones de Bragg de todas las posibles fases presentes que sean observables en el difractograma. Una vez hecho esto se puede ajustar solamente los datos experimentales restantes como se observa en la Figura 3.2.

En este caso el fondo se ajustó con un polinomio de grado 4. Los resultados del ajuste se presentan en la Tabla 3.2. Una vez ajustado el fondo, se utilizaron estos coeficientes como valores iniciales para el posterior refinamiento de estos parámetros.

Las fases identificadas mediante difracción de rayos X en esta muestra fueron: α -Zr, Zr_2Al , Zr_3Al cristalino, Zr_3Al amorfo (la denotamos Zr_3Al^a a partir de ahora) y $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$. Las estructuras cristalinas de las fases observadas se obtuvieron de Pearson [41], en primera instancia. Los valores iniciales utilizados como punto de partida para el método de Rietveld se detallan en la Tabla 3.3.

En el caso de la fase Zr_3Al^a se utilizó un valor de parámetro de red idéntico al de la fase cristalina, si bien como se mencionó en la sección 1.4.4 la función distribución $P(\vec{x})$ da una idea de la variación de este parámetro de red, es decir, de la distribución de distancias entre átomos alrededor de un origen. Se supuso como punto de partida para la descripción de esta fase aparentemente amorfa que la distribución $P(\vec{x})$ es tal que se puede asumir en promedio el mismo parámetro de red para la fase amorfa Zr_3Al^a y para la fase Zr_3Al cristalina.

Esta fase fue introducida para la descripción del difractograma ya que al observar detenidamente el mismo, se advierte que además de ser necesario introducir un fondo de difracción

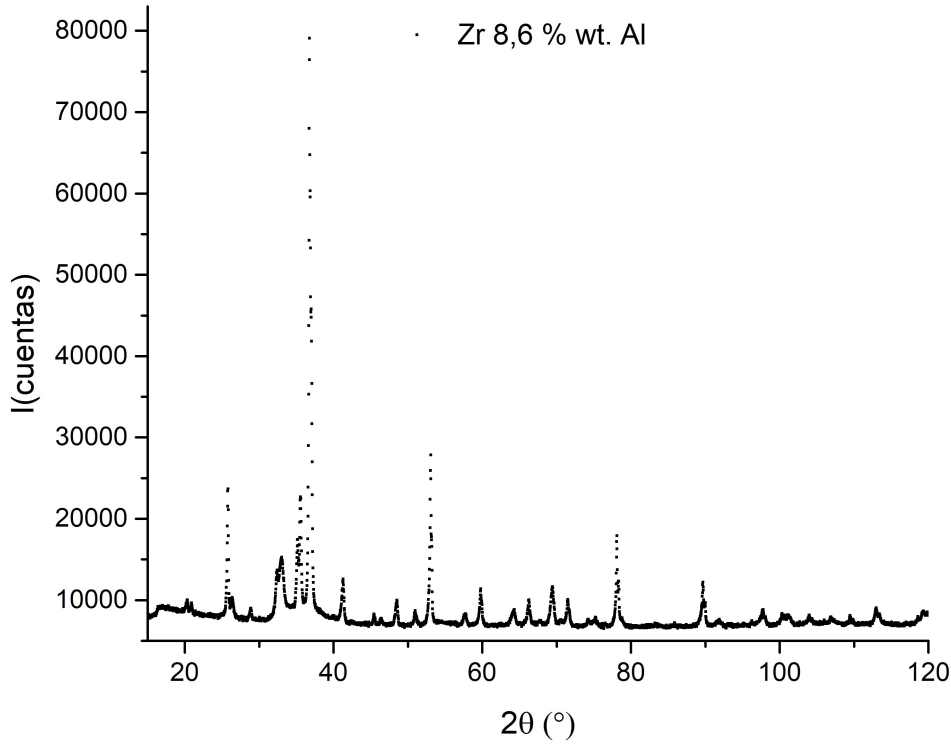


Figura 3.1: Difractograma de rayos X medido sobre la aleación Zr 8,6 %wt. Al. El difractograma abarca el rango 2θ entre 15° y 120° .

descrito por un polinomio, existe una contribución extra a la intensidad la cual es mayor en las regiones angulares $[30; 42, 5]^\circ$, $[49, 0; 60, 8]^\circ$ y $[60, 8; 73, 5]^\circ$; esto se aprecia claramente en las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5 (se observan de manera más general las contribuciones a la intensidad difractada por la fase amorfa en diferentes regiones angulares).

E. Ma [42] reporta la observación de halos ensanchados en experimentos de difracción de rayos X, en rangos angulares similares a los reportados en esta tesis, que corresponden a la presencia de una fase amorfa junto con la desaparición de picos característicos correspondientes a la solución sólida α -Zr en los patrones de difracción de aleaciones Zr-Al con composiciones mayores al Zr 17,5 % at. Al obtenidas por aleado mecánico. La muestra trabajada en esta tesis no presenta una historia mecánica, sino que proviene de un proceso de fundición, sin ningún tipo de trabajado en frío o en caliente, en el estado de recepción o *as received*.

El estudio citado sugiere que la fase α -Zr puede formarse sin barrera de nucleación y enriquecerse en Al hasta una dada composición a la que colapsa, favoreciendo la formación de una

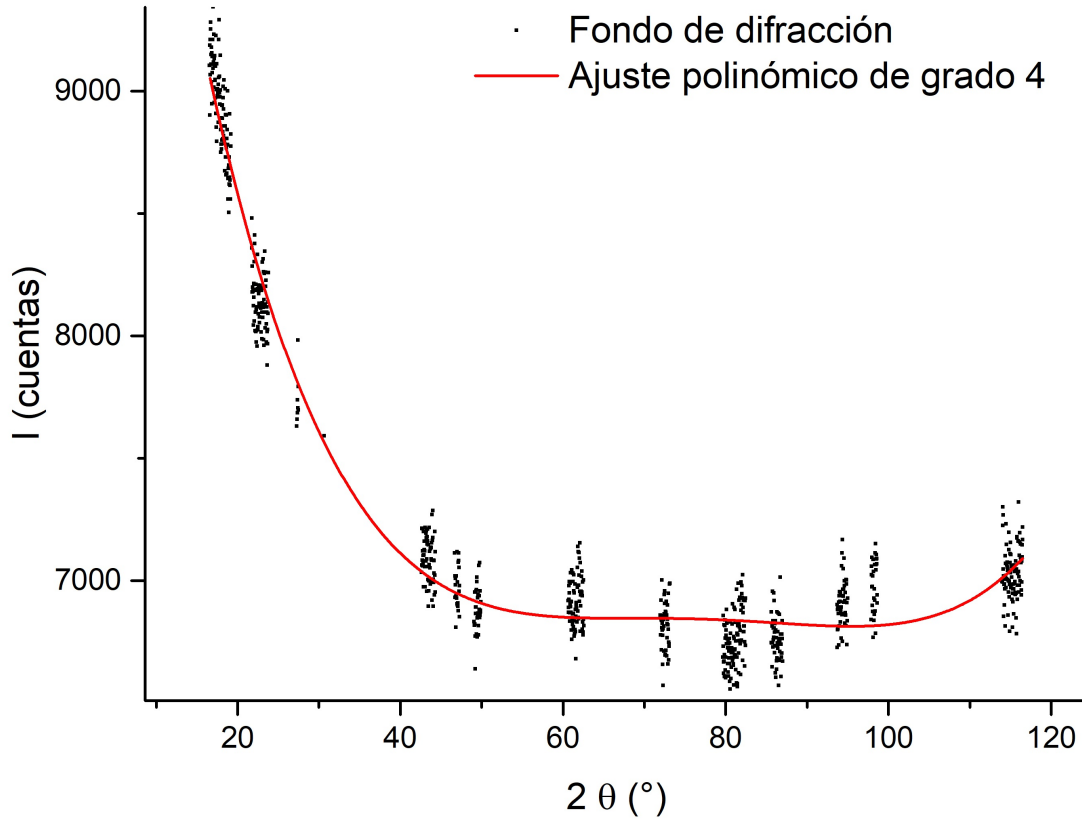


Figura 3.2: Fondo propuesto para el difractograma de rayos X medido sobre una aleación Zr 8,6 % wt. Al. El difractograma abarca el rango 2θ entre 15° y 120° .

fase amorfa metaestable para composiciones aproximadas al 17 % at. Al. en la solución sólida. En estudios posteriores E. Ma [43] menciona que los mecanismos por los cuales se amorfizan los compuestos intermetálicos Zr_3Al y Ni_3Al tratados por temple rápido, irradiación iónica a baja temperatura, aleado mecánico o co-deposición sobre sustratos fríos son diferente y rara vez llevan a la coexistencia metaestable de dos fases. En este estudio E. Ma presenta un patrón de difracción de rayos X realizado sobre una muestra delgada de composición atómica $Zr_{75}Al_{25}$ (Zr_3Al); dicha composición fue confirmada mediante un análisis de retrodispersión Rutherford y el film delgado fue coevaporado sobre sustratos fríos de Si. Con el fin de comparar con los difractogramas medidos de la aleación Zr 8,6 % wt. Al, en la Figura 3.6 (a) se muestra el patrón de difracción medido por E. Ma en dicho estudio. En la Figura (b) se muestra el difractograma medido en este trabajo en la misma región angular.

La evidencia de halos anómalos en el espectro de difracción y la semejanza de dichos halos con los observados en los espectros informados por otros autores llevaron, entonces, a considerar la incorporación de una fase Zr_3Al^a en los análisis por refinamiento Rietveld efectuados en

esta tesis.

Dicho esto, se optimizó la descripción del difractograma teniendo en cuenta las 5 fases mencionadas anteriormente. Este proceso es lento y el logro de una buena descripción del mismo requiere un proceso iterativo; si bien existen estrategias generales para comenzar el proceso de optimización, las mismas dependen de cada difractograma en particular y de la información previa que se tiene de cada muestra.

Se optimizaron factores de escala, parámetros de red, parámetros microestructurales como $2R_i$ y parámetros asociados a microtensiones y textura (orientación preferencial) para todas las fases identificadas en la muestra. En la Figura 3.7 se presenta el difractograma correspondiente a la aleación Zr 8,6 % wt. Al.

Como se puede observar, el parámetro $R_{wp}(\%) = 1,805$ es menor que el 10 %, un valor más que aceptable, como se mencionó en 2.4.2. Además, se pueden comparar los parámetros de red optimizados con aquellos reportados por Pearson [41], que se muestran en la Tabla 3.3. En general se observa un buen acuerdo, aunque para la fase Zr_5Al_3O dicho acuerdo mejora al comparar con los parámetros de red reportados por Kim [44]. En su trabajo indica para la fase Zr_5Al_3 con estructura cristalina tetragonal del tipo W_5Si_3 parámetros $a = 11,049$ Å, y $c = 5,396$ Å, a temperatura ambiente. Para la fase Zr_5Al_3O con estructura cristalina hexagonal del tipo Mn_5Si_3 (a 800 °C) Kim reporta parámetros de red $a = (8,248 \pm 0,002)$ Å, y $c = (5,706 \pm 0,001)$ Å. En su trabajo la estructura tipo Mn_5Si_3 sigue siendo la única observada al enfriar sus muestras desde 800 °C hasta temperatura ambiente. Concluye que la fase tipo W_5Si_3 se forma de manera metaestable a partir de la fusión y se transforma en la fase estable tipo Mn_5Si_3 en períodos de tiempo del orden de 1 hora a temperaturas entre 900 y 1100 °C.

Por otro lado, Sheng [45] estudia la relación entre los parámetros de red de la solución sólida sobresaturada Zr(Al) y su composición. Observa que los parámetros de red decrecen cuando coexiste con una fase amorfa en función de la composición de aluminio (Figura 5 de su trabajo), llegando a ser aparentemente constantes para una composición aproximada de 10 % at. Al. Los parámetros para esta concentración y mayores son aproximadamente $a = 3,19$ Å, y $c = 5,10$ Å, llegando a $c = 5,11$ Å, para una composición de 15 % at. Al. En su trabajo para una composición mayor al 25 % at. Al sólo observa fase amorfa.

Otra cuestión a tener en cuenta es la posible textura u orientación preferencial presente en la muestra. Se determinó experimentalmente, midiendo la misma aleación Zr 8,6 % wt. Al en dos direcciones perpendiculares entre sí que tanto la intensidad como los picos que se observan en condición de difracción cambian según se exhibe en la Figura 3.8. Esta observación experimental es suficiente para suponer un cierto grado de textura u orientación preferencial en la muestra, a pesar de que ésta no proviene más que de un proceso de solidificación; la diferencia radical en las intensidades de ciertas reflexiones al medir en diferente orientación constituye una evidencia clara como se explica en 1.6.3. Se puede observar en la Tabla 3.4 que, en orden decreciente, las fases mayoritarias son: α -Zr, Zr_2Al , Zr_3Al^a , Zr_5Al_3O y Zr_3Al .

a_0	$a_1[^\circ]^{-1}$	$a_2[^\circ]^{-2}$	$a_3[^\circ]^{-3}$	$a_4[^\circ]^{-4}$	R^2
12900	-330	6,4	-0,05	$1,82 \times 10^{-4}$	0,967

Tabla 3.2: Coeficientes de ajuste polinómico de grado 4 obtenidos a partir del refinamiento Rietveld del difractograma entre los ángulos 20 y 110°; aleación Zr 8,6 % wt. Al.

Fases					
	α -Zr	Zr ₅ Al ₃ O	Zr ₂ Al	Zr ₃ Al	Zr ₃ Al ^a
Simetría	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Cúbica	Cúbica
Grupo espacial	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mcm	P6 ₃ /mmc	Pm-3m	Pm-3m
Parámetro de red a (Å)	$a = 3,2331 \pm 0,0001$	$a = 8,184$	$a = 4,894$	$a = 4,373$	
Parámetro de red c (Å)	$c = 5,1480 \pm 0,0006$	$c = 5,702$	$c = 5,928$	$a = 4,373$	

Tabla 3.3: Simetría, grupos espaciales y parámetros de red extraídos de los datos recopilados por Pearson [41] para las fases identificadas de manera preliminar en el difractograma estudiado, aleación Zr 8,6 % wt. Al.

Fases en la aleación Zr 8,6 % wt. Al					
	α -Zr	Zr ₅ Al ₃ O	Zr ₂ Al	Zr ₃ Al	Zr ₃ Al ^a
Fracción de fase (%)	31 ± 7	$18,3 \pm 0,2$	$21,8 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,1$	19 ± 5
Parámetros de red a (Å)	3,192	8,299	4,900	4,379	4,379
Parámetros de red c (Å)	5,115	5,729	5,9381	-	-
Diámetro del cristalito, Popa D_i ($2R_i$)					
D_0	328	652	660	392	-
D_1	272	192	-251	-260	-
D_2	-343	1867	-754	-110	-
D_3	-	-	-	28	-
Parámetros de bondad de ajuste					
σ	1,805				
R_{wp} (%)	1,953				
R_b (%)	1,510				
R_{exp} (%)	1,072				

Tabla 3.4: Tabla con las fases presentes en la muestra Zr 8,6 % wt. Al, fracciones de fase, parámetros de red, diámetro del cristalito, y parámetros de bondad de ajuste (*GofF*, *goodness of fit*).

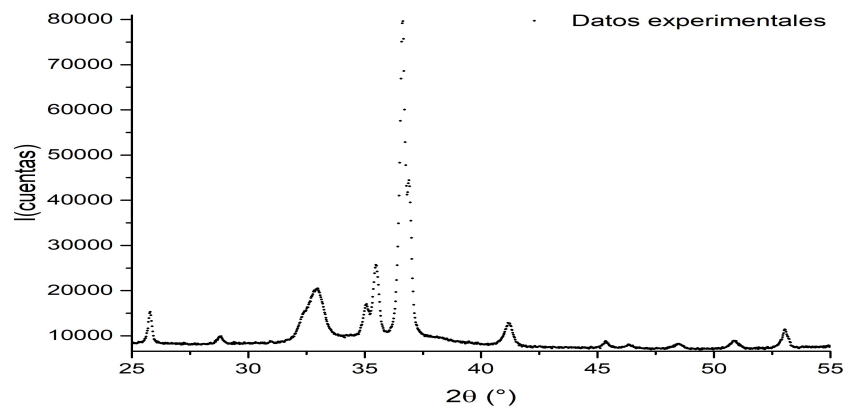


Figura 3.3: Difractograma de rayos X medido sobre la aleación Zr 8,6 % wt. Al. Rango angular 2θ entre 30° y $42,5^\circ$.

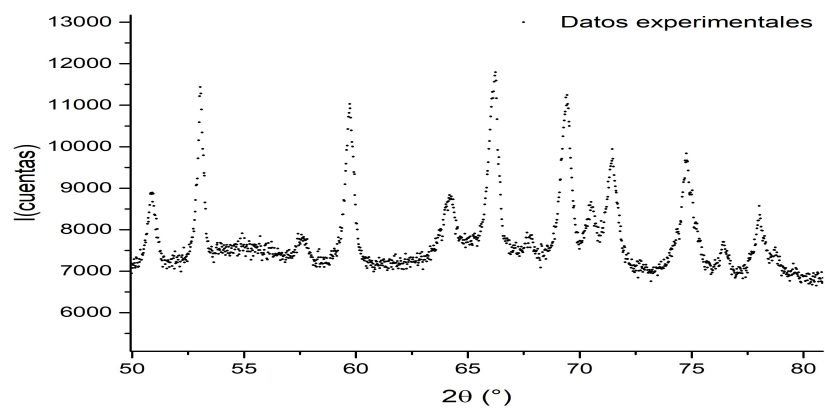


Figura 3.4: Difractograma de rayos X medido sobre la aleación Zr 8,6 % wt. Al. Rango angular 2θ entre $49,0^\circ$ y $60,8^\circ$.

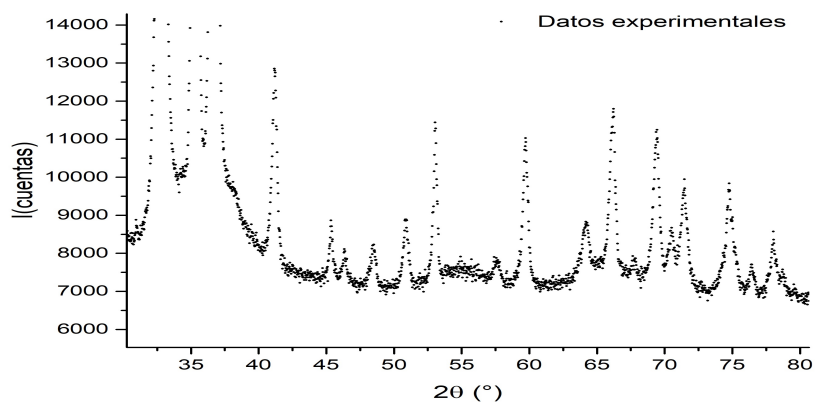


Figura 3.5: Difractograma de rayos X medido sobre la aleación Zr 8,6 % wt. Al. Rango angular 2θ entre 30° y 80° .

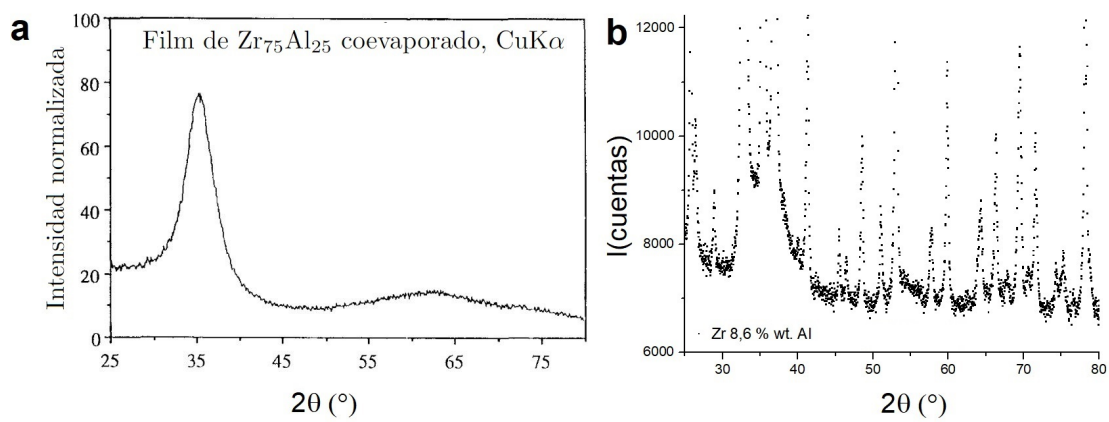


Figura 3.6: **a:** Difractograma de rayos X medido por E. Ma para una película delgada de composición $Zr_{75}Al_{25}$ coevaporada sobre un sustrato frío. Intensidad normalizada vs. 2θ , se observa un típico patrón de difracción de una muestra amorfa. **b:** Difractograma medido de la aleación Zr 8,6 % wt. Al en esta tesis, en la misma región angular, intensidad vs 2θ .

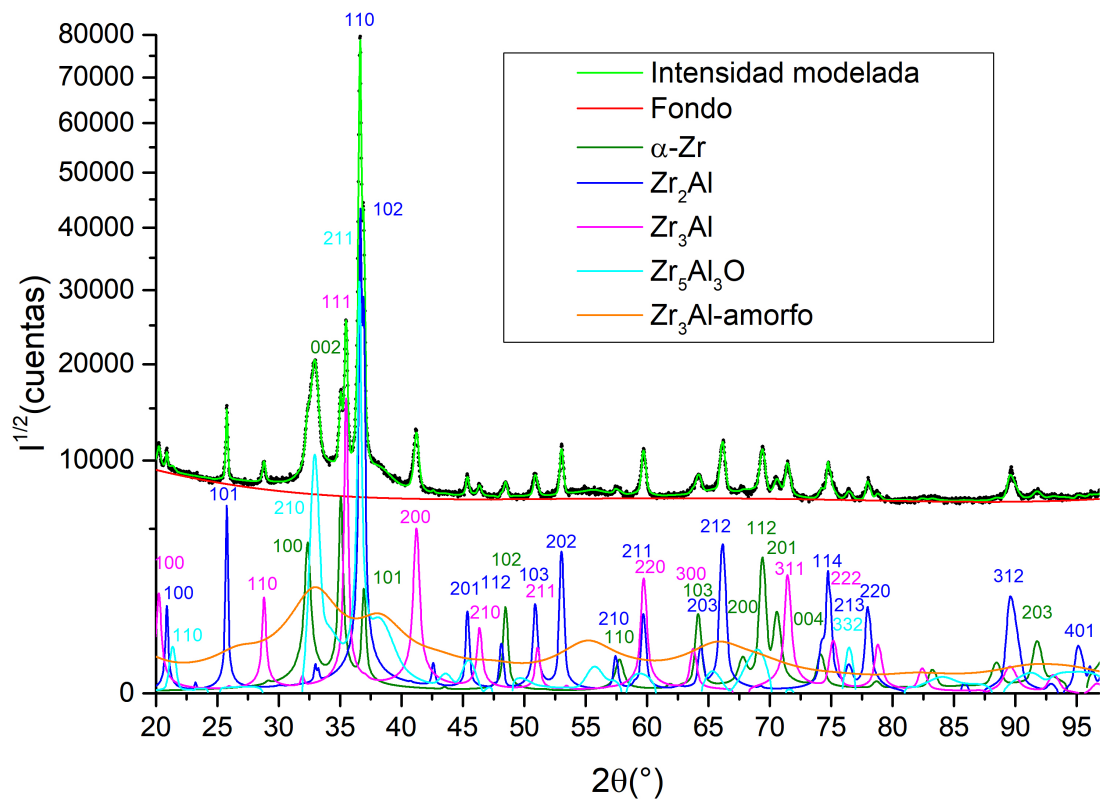


Figura 3.7: Difractograma de rayos X de la aleación Zr 8,6 % wt. Al procesado por refinamiento Rietveld entre 20 y 95 °, $I^{1/2}$ vs. 2θ .

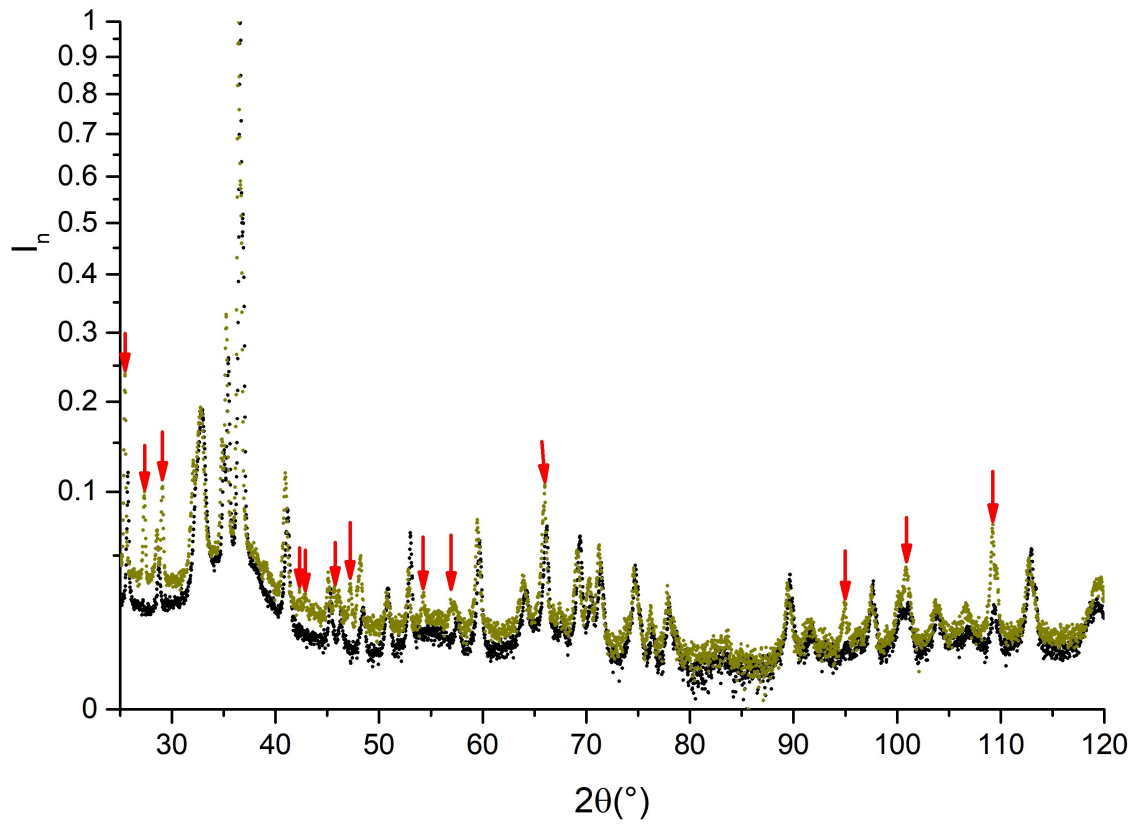


Figura 3.8: Difractograma de rayos X medido para la aleación Zr 8,6 % wt. Al en dos direcciones perpendiculares (verde y negro). Intensidad normalizada I_n vs 2θ , las flechas rojas indican reflexiones cuyas intensidades varían o desaparecen en la dirección correspondiente a los datos experimentales color negro. Intensidad normalizada I_n vs 2θ .

3.1.2. Zr 8,6 % wt. Al - TT

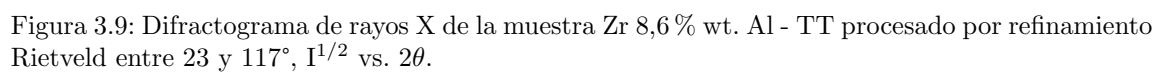
Estos difractogramas fueron medidos luego de someter la aleación Zr 8,6 % wt. Al a un tratamiento térmico en un horno a 900 K durante un tiempo aproximado de una hora. Dicho tratamiento térmico fue diseñado con el fin de disminuir la fracción de fase $\text{Zr}_3\text{Al}^\alpha$ medida durante los experimentos de DRX. Para formular un buen criterio con el que determinar la temperatura y tiempo de permanencia en el horno se utilizaron estudios previos de DSC realizados sobre la misma muestra, los cuales, junto con temperaturas reportadas por Geist y col. [46], permitieron una mejor valoración de la temperatura del tratamiento.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores del ajuste polinómico utilizado para describir el fondo de difracción de la aleación. En la Figura 3.9 se observa el patrón de difracción de la muestra luego del tratamiento térmico. Además, en la Tabla 3.6 se presentan las fracciones de fase medidas, los parámetros cristalinos de las fases presentes en la muestra y los parámetros $GofF$.

a_0	$a_1[^\circ]^{-1}$	$a_2[^\circ]^{-2}$	$a_3[^\circ]^{-3}$	$a_4[^\circ]^{-4}$	$a_5[^\circ]^{-5}$	R^2
13900	-510	15	-0,23	$1,6 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-6}$	0,943

Tabla 3.5: Coeficientes de ajuste polinómico de grado 5 obtenidos a partir del refinamiento Rietveld del difractograma entre los ángulos 20 y 110°; aleación Zr 8,6 % wt. Al luego del TT.

Se puede observar, comparando las fracciones de fase medidas previas y posteriores al tratamiento térmico, que la fase α -Zr disminuye en un 12 %; la fase $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$ disminuye en un 16,81 %; la fase Zr_2Al aumenta significativamente un 37,7 %; la fase Zr_3Al cristalina disminuye un 1 % y la fase $\text{Zr}_3\text{Al}^\alpha$ disminuye un 9,4 %. Esto indica, siguiendo lo estudiado por Geist y col.[46], que puede ocurrir un proceso de cristalización de la fase $\text{Zr}_3\text{Al}^\alpha$ a Zr_3Al a una temperatura aproximada de cristalización $T_c = 720$ K. Si bien esta transformación amorfo-cristalino es abordada en experimentos de DSC realizados en esta tesis, los resultados de DRX indican cambios en las fracciones de fase tanto de $\text{Zr}_3\text{Al}^\alpha$ como Zr_3Al . Dada la disminución de ambas fases no se puede concluir, sólo a partir de los experimentos de DRX, que únicamente ocurre una cristalización de la fase amorfa Zr_3Al . Los estudios de Geist fueron realizados en un sistema en donde el 10 % del volumen corresponde a remanentes de las fases Zr_2Al y α -Zr, mientras que el restante 90 % es Zr_3Al ; en este estudio coexiste un sistema más complejo (cinco fases), por lo que no necesariamente la interacción entre éstas y la dinámica de transformación de las mismas es similar al caso estudiado por Geist. Una posibilidad es que ocurran varias reacciones, entre ellas la cristalización de la fase $\text{Zr}_3\text{Al}^\alpha$ y alguna que involucre a las fases Zr_2Al , $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$, α -Zr. Se puede observar en la Figura 3.10 una comparación entre los difractogramas medidos antes y después del tratamiento térmico, en la región entre 25 y 62°. En la Figura, se aprecia la disminución de intensidad en la región donde E. Ma [43] reporta el halo más intenso de difracción ($[31;40]^\circ$) correspondiente a la fase supuesta $\text{Zr}_3\text{Al}^\alpha$. Esto sugiere que la fracción de fase correspondiente a $\text{Zr}_3\text{Al}^\alpha$ realmente disminuye luego del tratamiento térmico.



Fases Zr 8,6 % wt. Al - TT					
	α -Zr	Zr_5Al_3O	Zr_2Al	Zr_3Al	Zr_3Al^a
Fracción de fase (%)	19 ± 7	$1,49 \pm 0,02$	$59,5 \pm 0,6$	$9,70 \pm 0,7$	$9,60 \pm 0,03$
Parámetro de red a (Å)	3,194	8,284	4,891	4,372	4,372
Parámetro de red c (Å)	5,106	5,545	5,924	-	-
Diámetro del cristalito, Popa D_i ($2R_i$)					
D_0	607	-847	689	520	-
D_1	40	0,74	260	-161	-
D_2	-1145	-	-	-	-
D_3	-	-	-	-	-
Parámetros de bondad de ajuste					
σ	1,750				
R_{wp} (%)	1,979				
R_b (%)	1,497				
R_{exp} (%)	1,131				

Tabla 3.6: Fases presentes en la aleación Zr 8,6 % wt. Al - TT. Fracciones de fase, parámetros de red, diámetro del cristalito de cada una de las fases y parámetros de bondad de ajuste ($GofF$, *goodness of fit*).

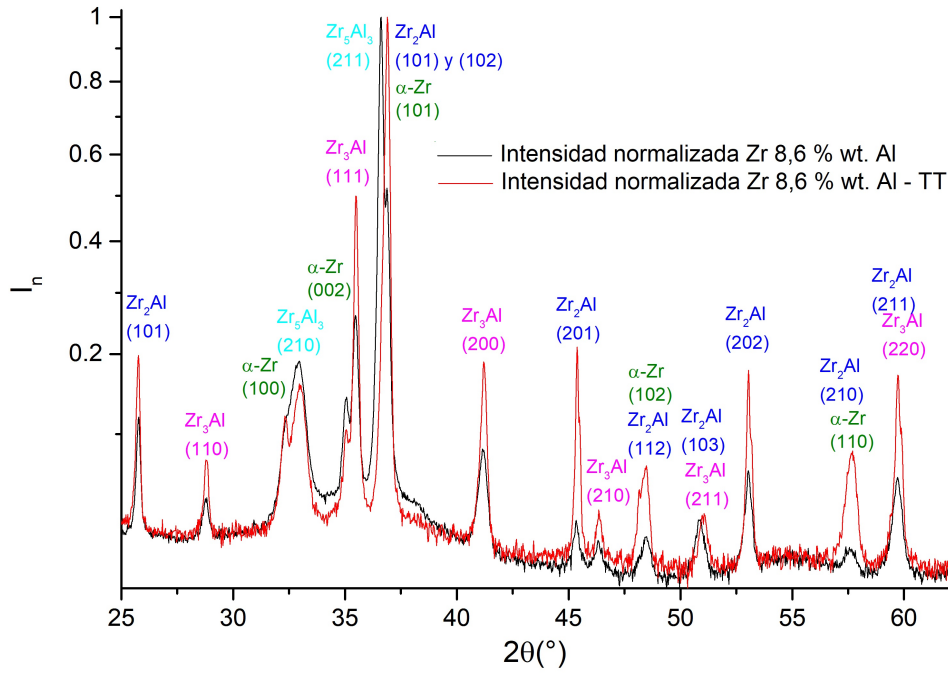


Figura 3.10: Comparación de difractogramas de rayos X de la aleación Zr 8,6 % wt. Al antes y después del tratamiento térmico entre 25 y 45°. I_n vs. 2θ .

3.1.3. Zr 8,97 % wt. Al

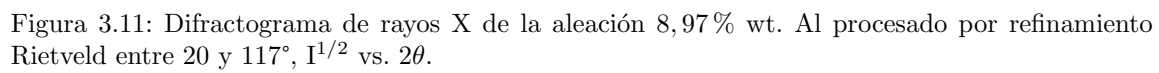
En los estudios de difracción de la aleación Zr 8,97 % wt. Al se observaron cuatro fases, a diferencia de la aleación Zr 8,6 % wt. Al, en la cual se observaron cinco. Este hecho es llamativo ya que la composición en aluminio de ambas aleaciones es muy similar (Δ % wt. Al = 0,37 %). Se observan mediante los experimentos de difracción, realizados en las mismas condiciones experimentales, las fases: α -Zr, Zr_2Al , Zr_3Al , y Zr_5Al_3O . Las fracciones de fase medidas también difieren en comparación con las fracciones de fase de la aleación Zr 8,6 % wt. Al, siendo la principal diferencia la disminución de fase α -Zr hasta ser la minoritaria. Esto, de todas maneras, es coherente con el diagrama de fases de equilibrio: al tener una composición nominal más próxima a la fase Zr_3Al , las fases que tendrían que estar presentes en el equilibrio (α -Zr y Zr_3Al) debieran cambiar su fracción de fase, siguiendo la regla de la palanca, de manera que la fase mayoritaria sea Zr_3Al y la minoritaria α -Zr. Es notorio que no se observan mediante DRX reflexiones características de la fase Zr_3Al , descartándose su presencia ya que reflexiones intensas como las correspondientes a los planos (110), (111) o (200) no son apreciables. En la Figura 3.11 se presenta el difractograma obtenido y procesado para la aleación Zr 8,97 % wt. Al. Otra característica importante es que en este caso también se observan halos de intensidad de la fase Zr_3Al^a en las regiones $[30; 42, 5]^\circ$, $[49, 0; 60, 8]^\circ$ y $[60, 8; 73, 5]^\circ$, a pesar de que la muestra fue producida por otra firma comercial. Esto indica que esta fase amorfa puede formarse mediante procesos de solidificación convencionales, o al menos se encuentra en estado metaestable. En la Tabla 3.7 se muestran los coeficientes de ajuste del fondo de difracción; además, en la Tabla 3.8 se exponen los valores de fracciones de fase, parámetros de red, diámetro de cristalito y parámetros de bondad de ajuste para esta aleación.

Se puede ver que en esta muestra la fase mayoritaria es Zr_2Al ; una fracción similar se obtiene tanto para Zr_5Al_3O como para la fase Zr_3Al^a , mientras que la fase minoritaria es α -Zr. Por otro lado el parámetro de red obtenido para Zr_3Al^a mediante el método de Rietveld es diferente al de la misma fase encontrada en la aleación Zr 8,6 % wt. Al ($a = 4,372 - 4,379 \text{ \AA}$), si bien en ambos casos se partió del parámetro de red reportado por Pearson. Los parámetros de bondad indican una buena rutina de refinamiento para este difractograma, al igual que los obtenidos en los casos anteriores.

a_0	$a_1[^\circ]^{-1}$	$a_2[^\circ]^{-2}$	$a_3[^\circ]^{-3}$	$a_4[^\circ]^{-4}$	$a_5[^\circ]^{-5}$	R^2
19200	-990	30	-0,46	$3,3 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-6}$	0,968

Tabla 3.7: Coeficientes de ajuste polinómico de grado 5 obtenidos a partir del refinamiento Rietveld del difractograma entre los ángulos 20 y 110°; aleación Zr 8,97 % wt. Al. Rango angular entre 16 y 116°.

Además, la muestra fue medida en diferentes direcciones de incidencia del haz de rayos X, para comprobar la hipótesis de la presencia de textura u orientación preferencial, al igual que para la aleación 8,6 % wt. Al. Se puede ver el difractograma de la aleación 8,97 % wt. Al medido en dos direcciones diferentes y perpendiculares A y B en la Figura 3.12.



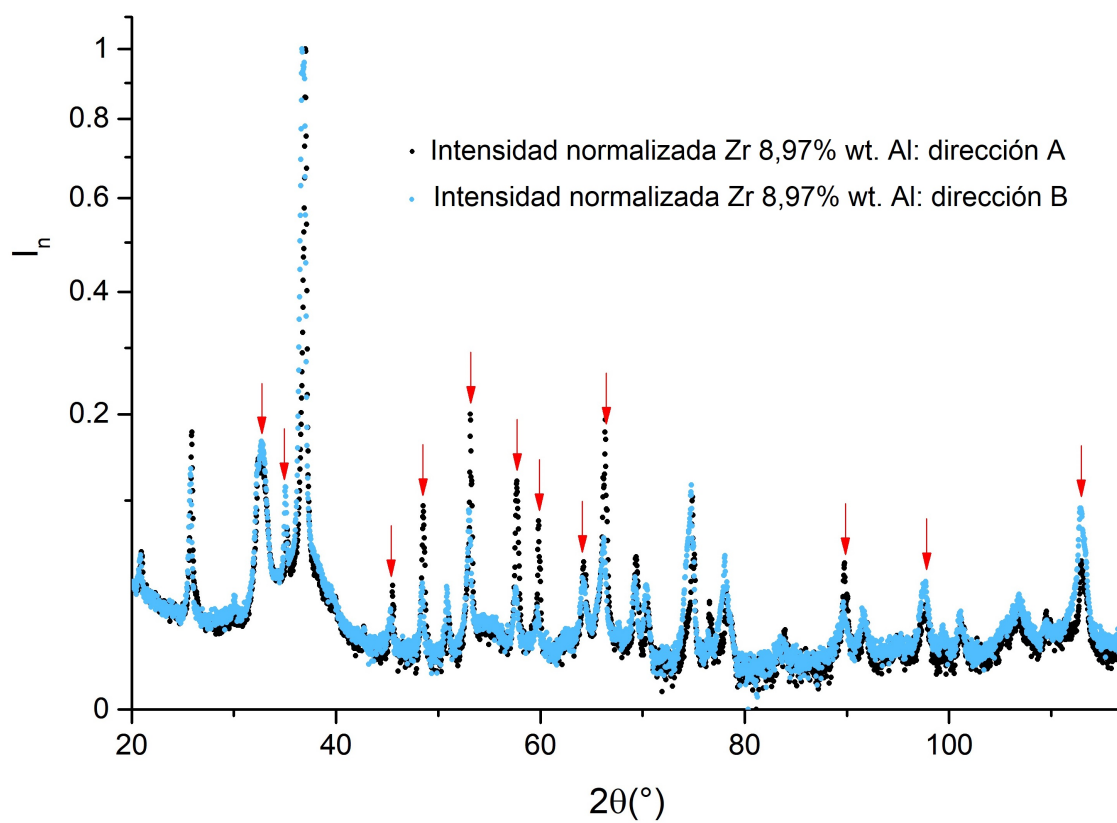


Figura 3.12: Difractograma de rayos X medido para la aleación 8,97 % wt. Al en dos direcciones perpendiculares (celeste y negro). Intensidad normalizada I_n vs 2θ , las flechas rojas indican reflexiones que varían significativamente en intensidad.

Fases en la aleación Zr 8,97% wt. Al				
	α -Zr	Zr ₂ Al	Zr ₃ Al ^a	Zr ₅ Al ₃ O
Fracción de fase (%)	7 ± 1	47,8 ± 0,5	21,2 ± 0,5	23,6 ± 0,5
Parámetro de red a (Å)	3,198	4,893	4,700	8,253
Parámetro de red c (Å)	5,112	5,937	-	5,904
Diámetro del cristalito, Popa D_i ($2R_i$)				
D_0	588	486	-	857
D_1	256	1206	-	-809
D_2	-514	507	-	-
Parámetros de bondad de ajuste				
σ	1,759			
$R_{wp}(\%)$	1,950			
$R_b(\%)$	1,499			
$R_{exp}(\%)$	1,109			

Tabla 3.8: Fases presentes en la aleación 8,97% wt. Al, fracciones de fase, parámetros de red, diámetro del cristalito, y parámetros de bondad de ajuste (*GofF*, *goodness of fit*).

3.1.4. Zr 8,97 % wt. Al - TT

Luego de someter a un tratamiento térmico de 900 K durante un tiempo de 1 hora a la aleación Zr 8,97 % wt. Al y, posteriormente, realizar un experimento de DRX en las mismas condiciones que las muestras anteriores, se obtiene un difractograma como el que se presenta en la Figura 3.13. En él se observa que, luego del tratamiento térmico, se encuentra Zr_3Al cristalino en pequeñas cantidades ($\approx 4\%$) y, además, que la reflexión de difracción correspondiente al plano (103) del Zr_2Al ya no describe correctamente el pico observado, el cual si está bien descrito al introducir una pequeña cantidad de Zr_3Al , con una reflexión de difracción proveniente del plano (211). Este experimento sí sugiere fuertemente la posibilidad de que el Zr_3Al^a cristaliza a Zr_3Al . Las fracciones de fase cambian respecto de la aleación Zr 8,97 % wt. Al de la siguiente manera: α -Zr aumenta un 33 %, Zr_2Al aumenta un 1,4 %, Zr_3Al^a disminuye 16,3 %, nuclea 3,71 % de fase cristalina Zr_3Al y disminuye 21,44 % la fase Zr_5Al_3O .

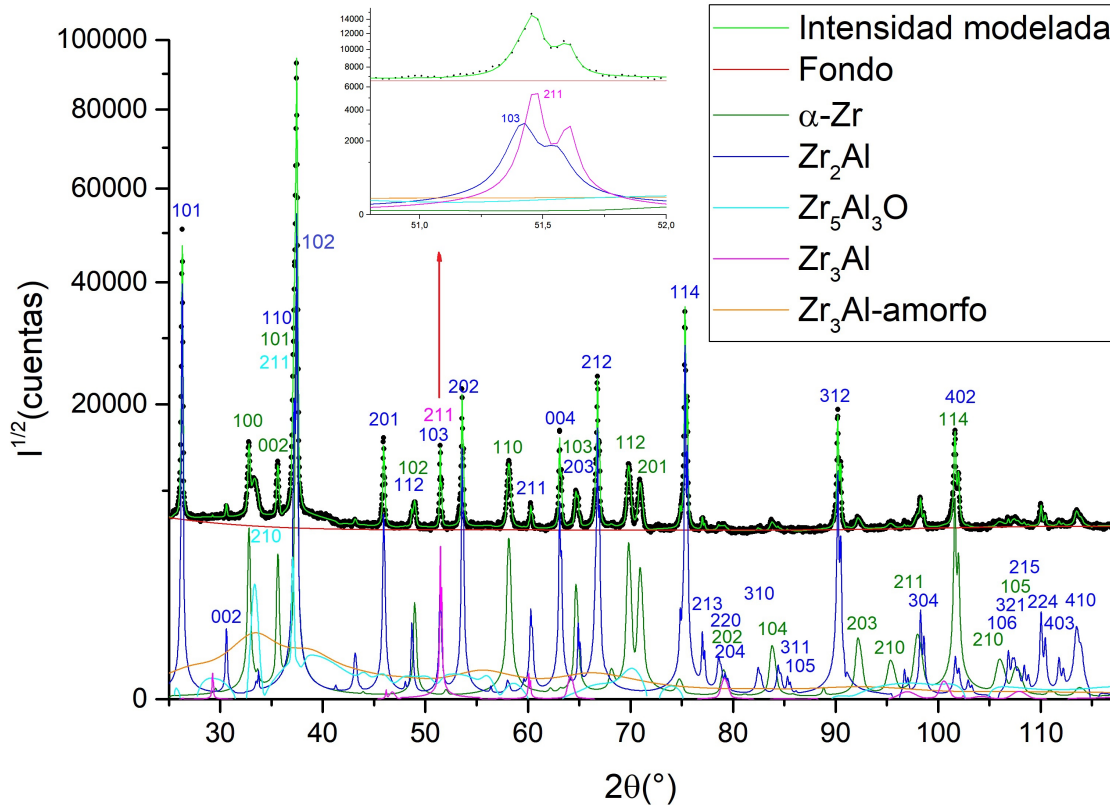


Figura 3.13: Difractograma de rayos X de la aleación Zr 8,97 % wt. Al - TT procesado por refinamiento Rietveld entre 23 y 117°, $I^{1/2}$ vs. 2θ .

Para ajustar los polinomios del fondo, en este difractograma se utilizaron los coeficientes

iniciales que se muestran en la Tabla 3.9.

a_0	$a_1[^\circ]^{-1}$	$a_2[^\circ]^{-2}$	$a_3[^\circ]^{-3}$	$a_4[^\circ]^{-4}$	$a_5[^\circ]^{-5}$	R^2
16500	-740	23	-0,4	$2,6 \times 10^{-3}$	$-7,2 \times 10^{-6}$	0,968

Tabla 3.9: Coeficientes de ajuste polinómico de grado 5 obtenidos a partir del refinamiento Rietveld del difractograma entre los ángulos 17 y 117°; aleación Zr 8,97 % wt. Al luego del tratamiento térmico.

En la Tabla 3.10 se observan las fracciones de fase obtenidas mediante el método de Rietveld, parámetros de red, diámetro de cristalito y parámetros de bondad del ajuste.

Fases Zr 8,97 % wt. Al - TT					
	α -Zr	Zr ₂ Al	Zr ₃ Al ^a	Zr ₃ Al	Zr ₅ Al ₃ O
Fracción de fase (%)	40,09 ± 0,3	49,2 ± 0,3	4,9 ± 0,2	3,71 ± 0,08	2,16 ± 0,04
Parámetro de red a (Å)	3,188	4,877	4,701	4,372	8,297
Parámetro de red c (Å)	5,092	5,914	-	-	5,654
Diámetro del cristalito, Popa D_i ($2R_i$)					
D_0	568	872	-	276	3618
D_1	328	745	-	-4,78	669
D_2	-128	-681	-	-3,9	-272
Parámetros de bondad de ajuste					
σ	1,759				
R_{wp} (%)	1,950				
R_b (%)	1,499				
R_{exp} (%)	1,109				

Tabla 3.10: Fases presentes en la aleación Zr 8,97 % wt. Al luego del tratamiento térmico, fracciones de fase, parámetros de red, diámetro del cristalito, y parámetros de bondad de ajuste ($GofF$, *goodness of fit*).

Comparando con la aleación Zr 8,6 % wt. Al se observa que las fracciones de fase también varían notoriamente luego del tratamiento térmico: no sólo se sugiere la cristalización de Zr₃Al, aumentando su fracción de fase, sino que disminuye la cantidad de Zr₃Al^a, aún más que en la aleación Zr 8,6 % wt. Al. En ambas muestras la fase Zr₂Al es la mayoritaria ($\approx 59,5\%$ en la aleación Zr 8,6 % wt. Al TT y $\approx 49,5\%$ en la aleación Zr 8,97 % wt. Al TT) aunque la mayor variación de esta fracción de fase la experimenta la aleación Zr 8,6 % wt. Al. En ambas muestras la fracción de fase de Zr₅Al₃O disminuye considerablemente (hasta llegar a $\approx 2\%$) siendo, previo al tratamiento térmico, una de las fases mayoritarias en ambas muestras ($\approx 18 - 24\%$). Esto es coherente con el diagrama de fases de equilibrio del sistema Zr-Al, en el que se observa que la fase Zr₅Al₃ no debería estar presente a temperatura ambiente, por lo que tendería a reaccionar para que nucleen otras fases termodinámicamente más estables o con energía libre molar $G_m(x)$ más baja. La diferencia más notoria entre ambas muestras tratadas es que en la aleación Zr 8,6 % wt. Al, la fracción de fase α -Zr disminuye de 31 % a 19 % luego del tratamiento térmico; mientras que en la aleación Zr 8,97 % wt. Al esta fracción

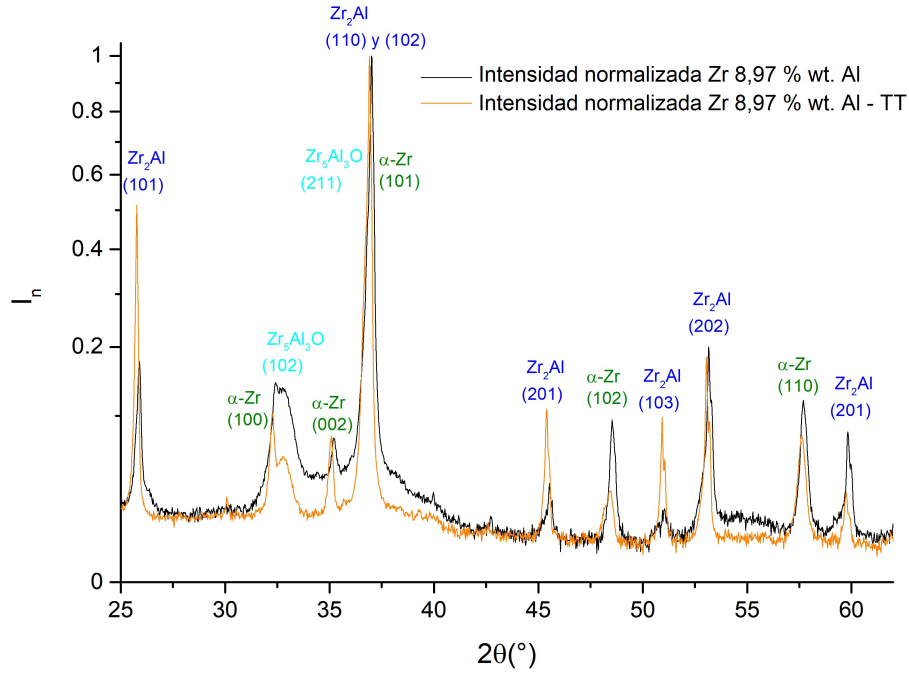


Figura 3.14: Comparación de difractogramas de rayos X de la aleación Zr 8,97 % wt. Al antes y después del tratamiento térmico entre 25 y 62 °. I_n vs. 2θ .

aumenta de 7 % a 40 %; ésta es una distinción marcada entre ambas muestras, que poseen composiciones ligeramente diferentes.

Por otro lado se compararon las intensidades normalizadas I_n de la aleación Zr 8,97 % wt. Al antes y después del tratamiento térmico, con el fin de observar la disminución de la intensidad difractada por la fase amorfa en la región de difracción entre 25 y 62 °. En la Figura 3.14, se puede apreciar claramente la variación de la intensidad en las regiones [30;42]° y [52;62]°, esta variación proviene de la disminución de la fracción de fase amorfa Zr_3Al^a .

Otra diferencia importante entre las aleaciones Zr 8,6 % wt. Al y la Zr 8,97 % wt. Al es que el parámetro de red a de la fase Zr_3Al^a en la aleación Zr 8,6 % wt. Al ($a \approx 4,379 \text{ \AA}$) es menor que en la aleación Zr 8,97 % wt. Al ($a \approx 4,700 \text{ \AA}$) lo que representa una disminución de parámetro de red de un 7,3 %. Este resultado es difícil de interpretar, ya que corresponde a una fase desordenada y el parámetro de red obtenido mediante el método de Rietveld representaría un promedio de las distancias interatómicas pesado con la función distribución $P(\vec{x})$, como se mencionó en 1.4.4.

3.1.5. Zr 8,97 % wt. Al - TT a 1050 °C durante 137 horas

Se estudió, además, una muestra con composición Zr 8,97 % wt. Al que previamente fue tratada térmicamente durante un tiempo aproximado de 137 horas a una temperatura de 1050 °C (≈ 1323 K). Es decir, la composición nominal de la muestra es la del compuesto intermetálico Zr_3Al tratada un tiempo suficientemente largo en el campo bifásico ($\beta + Zr_2Al$). Esta muestra tiene la desventaja de tener un área notablemente menor que el resto, por lo que no pudo someterse a un experimento de DRX en las mismas condiciones que las demás y tuvo que utilizarse otro equipo, apto para realizar experimentos de microdifracción. Se realizaron los experimentos en un difractómetro Panalytical Empyrean del laboratorio INN del Centro Atómico Constituyentes, que permitía estudios de microdifracción con áreas de irradiación sobre la muestra de $0,5 \text{ mm}^2$ y opción de movimiento *wooble*, esto es, el desplazamiento u oscilación periódica (horizontal) de la muestra alrededor del foco.

En la Figura 3.15 se aprecia el difractograma y el ajuste obtenido luego de la rutina de refinamiento de parámetros, además, en la Tabla 3.11 se observan los parámetros de ajuste del polinomio de grado cinco que describe el fondo de difracción. Las fracciones de fase, parámetros de red, bondad de ajuste y diámetros del cristalito se muestran en la Tabla 3.12. Las fases presentes son α -Zr y Zr_2Al , esta última, no debiera estar en el equilibrio a temperatura ambiente.

El parámetro de bondad de ajuste resultó en este caso $1,5 < \sigma < 2$, lo cual puede ser considerado ligeramente alto para una rutina de optimización de un difractograma con dos fases simples. Si bien este valor se puede reducir, los parámetros estructurales o de textura que fueron optimizados durante la rutina casi no disminuyen el valor del parámetro σ . El valor $R_{wp}(\%)$ tampoco disminuye por debajo de 14,9 %, lo que puede indicar que este valor alto está ligado a una relación pico-fondo del difractograma medido. Se considera aceptable el valor obtenido para σ aun por encima de 1,5; las magnitudes de interés varían de manera despreciable incluso cuando se logra un valor de σ menor al obtenido, en este caso. Se observa además menor superposición de reflexiones que en las muestras estudiadas previamente.

a_0	$a_1[^\circ]^{-1}$	$a_2[^\circ]^{-2}$	$a_3[^\circ]^{-3}$	$a_4[^\circ]^{-4}$	$a_5[^\circ]^{-5}$	R^2
390	28	0,8	-0,01	$7,4 \times 10^{-5}$	$-1,9 \times 10^{-7}$	0,79

Tabla 3.11: Coeficientes de ajuste polinómico de grado 5 para la aleación Zr 8,97 % wt. Al luego de un TT de 137 horas a 1050 °C entre los ángulos 23 y 119° .

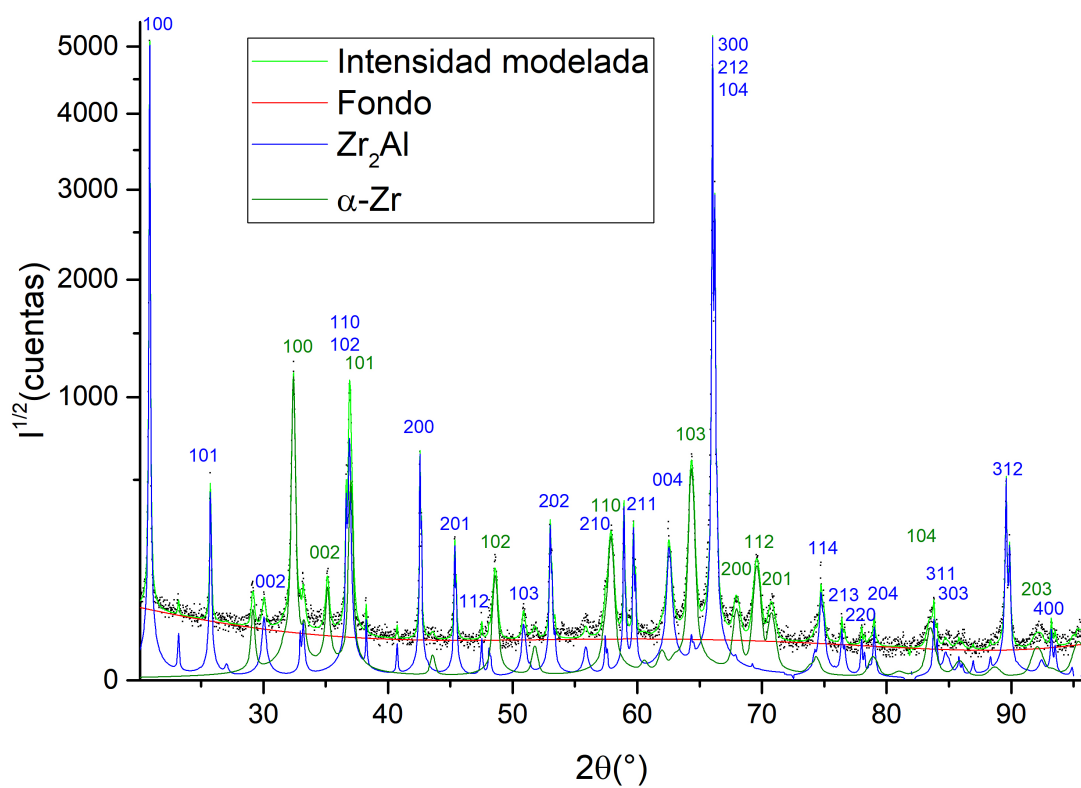


Figura 3.15: Difractograma de rayos X de la aleación Zr 8, 97 % wt. Al luego de un TT de 137 horas a 1050 °C, procesado por refinamiento Rietveld entre 20 y 95°, $I^{1/2}$ vs. 2θ .

Zr 8,97 % wt. Al TT luego de 137 horas a 1050 °C		
	α -Zr	Zr ₂ Al
Simetría	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	P63/mmc	P63/mcm
Fracción de fase (%)	58,7 ± 0,6	41,3 ± 0,6
Parámetro de red a (Å)	3,185	4,898.
Parámetro de red c (Å)	5,102	5,938
Diámetro del cristalito, Popa D_i ($2R_i$)		
D_0	485	1200
D_1	-60	-1436
D_2	-205	-53
Parámetros de bondad de ajuste		
σ	1,556	
$R_{wp}(\%)$	16,549	
$R_b(\%)$	12,037	
$R_{exp}(\%)$	10,637	

Tabla 3.12: Fases presentes en la aleación Zr 8,97% wt. Al TT luego de 137 horas a 1050 °C, fracciones de fase, parámetros de red, diámetro del cristalito y parámetros de bondad de ajuste ($GofF$, *goodness of fit*).

3.1.6. Zr 1 % wt. Nb

La muestra Zr 1 % wt. Nb proviene de trabajos anteriores y fue utilizada durante la tesis de doctorado de R. Piotrkowsky [47]. La misma fue sometida a un tratamiento térmico de solubilización a 1050 °C, es decir en el campo β y luego recocida durante 100 días entre 800 y 820 °C, es decir en el campo $(\alpha + \beta)$. Como se menciona en 1.3, para aleaciones de composición menor al 7 % wt. Nb. La fase β se puede transformar atómicamente y de manera casi completa en martensita α' durante un enfriamiento suficientemente rápido.

En la Tabla 3.13 se observan los resultados del ajuste del fondo de difracción para la muestra Zr-Nb. A diferencia de las muestras Zr-Al, el fondo no ajusta suficientemente bien con esta descripción en este caso, por lo que se decidió utilizar una descripción de interpolación lineal, una opción que provee MAUD 2.4.3, la cual es útil durante el procesamiento de ciertos difractogramas. En la Tabla 3.1.6 se observan los parámetros de red obtenidos luego del proceso de optimización de parámetros. Según los estudios realizados por Benites y Guillermet [48] los parámetros $a_{\alpha'}$ y $c_{\alpha'}$ decrecen linealmente con el contenido de Nb (% at). Estos autores proponen una relación lineal para los parámetros de red de martensitas α' como $a = (3,23160 \pm 0,000001) - (0,0033 \pm 0,0001) \times [\text{at \%}] \text{ Nb}$ y $c = (5,14750 \pm 0,000004) - (0,0030 \pm 0,0001) \times [\text{at \%}] \text{ Nb}$. En su trabajo Benites compara sus resultados, obtenidos mediante experimentos de difracción de neutrones, con los de Lichter [49]. Ambos estudios sugieren un parámetro de red $a_{\alpha'} \approx 3,229 \text{ \AA}$, y $5,145 \text{ \AA} \leq c_{\alpha'} \leq 5,150 \text{ \AA}$; además, Benites reporta en el gráfico del mismo estudio el valor $c/a = 1,595 \pm 0,003$ para una aleación Zr 1 % at Nb. Para composiciones que van del 1 % at. Nb al 7 % at. Nb, según la relación lineal que sugiere Benites los parámetros de red están acotados por estos valores aproximadamente: $3,224 \text{ \AA} \leq a_{\alpha} \leq 3,2316 \text{ \AA}$ y $5,1265 \text{ \AA} \leq c_{\alpha} \leq 5,1475 \text{ \AA}$.

En la Figura 3.16 puede observarse el ajuste obtenido para el difractograma mediante el proceso de refinamiento de parámetros. Las reflexiones indexadas en algunos casos tienen contribución de dos fases, α -Zr y α' -Zr, mientras que en otros, alguna de las dos fases no aporta significativamente a las intensidades refinadas; esto ocurre para los picos (102), (103), (104) y (114). La fase mayoritaria es la solución sólida α -Zr, con un porcentaje aproximado de 86,4 % en volumen; los parámetros de red refinados concuerdan con los reportados por Lichter [49], a saber, $a = 3,23 \text{ \AA}$, y $c = 5,15 \text{ \AA}$, aproximadamente. Por otra parte, se propone como fase minoritaria una martensita α' ; según reportan Benites y Abriata los parámetros de red a y c de esta fase disminuyen linealmente con la composición de Nb.

La sugerencia de α' como fase minoritaria se debe principalmente a la disminución, determinada a partir del refinamiento, en el parámetro de red c ; sin embargo, no se observa un cambio apreciable en el parámetro de red a . Esto puede ser resultado de la superposición de las reflexiones de ambas fases que, debido a las incertidumbres del experimento, no permiten discernir los parámetros a de las fases α y α' en las cantidades presentes en la muestra. La fracción en volumen medida para la fase martensítica es 13,6 %.

Por otro lado, en $2\theta = 39,47^\circ$ hay un pico correspondiente a la reflexión (110), ancho y de baja intensidad el cual es compatible con la fase β -Nb (grupo espacial $\text{Im}\bar{3}m$) con parámetro de red $a = 3,231 \text{ \AA}$, otro pico en $2\theta = 64,98^\circ$ compatible con la reflexión (211), que puede ser β -Zr (grupo espacial $\text{Im}\bar{3}m$) con parámetro de red $a = 3,51 \text{ \AA}$. La contribución a la intensidad de estas reflexiones darían una fracción de fase del orden de 1 % o 1,5 % sin embargo, al no observar otras reflexiones de estas fases no fueron indexadas ni se tuvieron en cuenta en la

cuantificación.

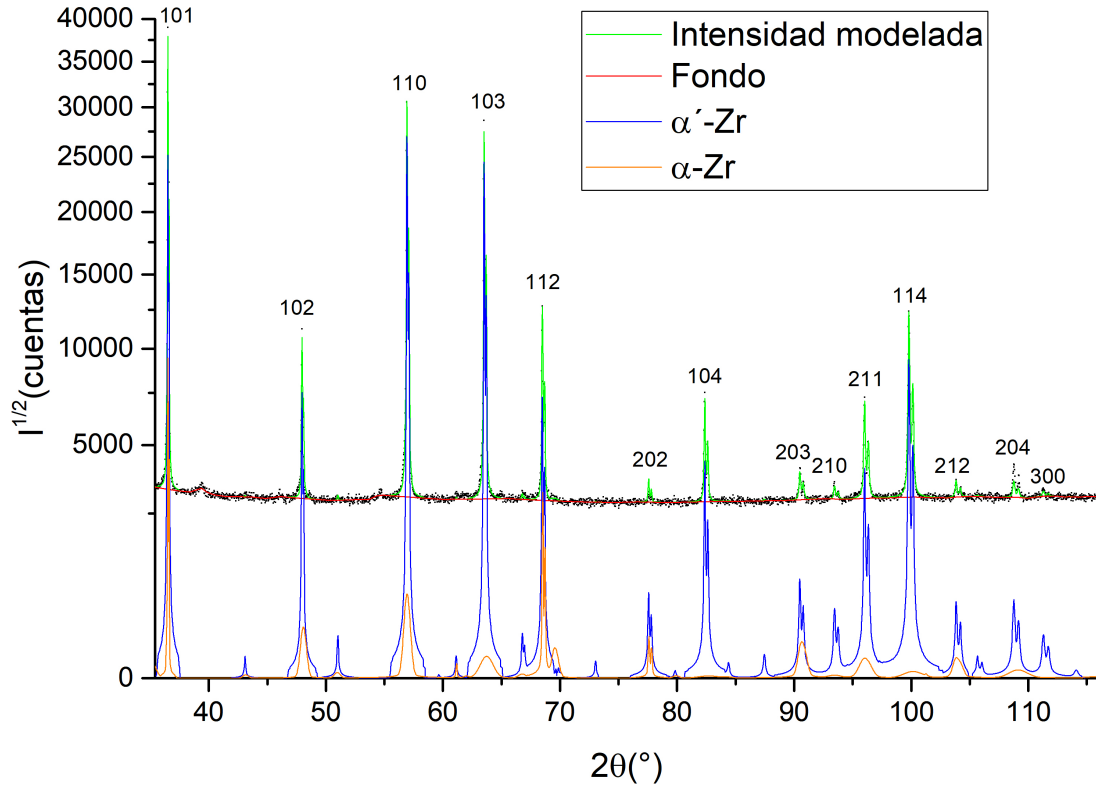


Figura 3.16: Difractograma de rayos X de la muestra Zr 1% wt. Nb procesado por refinamiento Rietveld entre 36 y 116°, $I^{1/2}$ vs. 2θ .

a_0	$a_1[^{\circ}]^{-1}$	$a_2[^{\circ}]^{-2}$	$a_3[^{\circ}]^{-3}$	$a_4[^{\circ}]^{-4}$	$a_5[^{\circ}]^{-5}$	R^2
3024	41	-2	0,03	$-1,7 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-7}$	0,783

Tabla 3.13: Coeficientes de ajuste polinómico de grado cinco para la aleación Zr 1 % wt. Nb entre los ángulos 41 y 119°.

Zr 1 % wt. Nb		
	α -Zr	α' -Zr
Simetría	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mcm
Fracción de fase (%)	86,4 ± 0,3	13,6 ± 0,3
Parámetro de red a (Å)	3,232	3,234
Parámetro de red c (Å)	5,150	5,132
c/a	1,593	1,587
Parámetros de bondad de ajuste		
σ	1,834	
R_{wp} (%)	3,192	
R_b (%)	2,329	
R_{exp} (%)	1,741	

Tabla 3.14: Fases presentes en la aleación Zr 1 % wt. Nb, fracciones de fase, parámetros de red y parámetros de bondad de ajuste ($GofF$, *goodness of fit*).

3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Como se mencionó en la sección anterior, un subconjunto de los resultados obtenidos por difracción de rayos X proporcionó motivación para someter a las aleaciones de Zr-Al a estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido, con el objetivo de corroborar, usando otra técnica, la presencia de la fase amorfa Zr_3Al^a .

Geist y col. [46] estudiaron aleaciones de Zr-Al luego de un proceso de amorfización severa utilizando laminación en frío de manera repetida. En dicho estudio, Geist homogeneizó muestras de composición Zr 27 % at. Al a temperaturas de 1160 K (887 °C) durante 24 horas; el contenido de fases resultante de este proceso fue un 90 % de Zr_3Al y 10 % de Zr_2Al y α -Zr residuales. Las mismas muestras fueron luego deformadas durante 80 pasadas de laminación en frío (con una deformación del orden de 6600 %). El estudio de difracción de rayos X permitió observar halos anchos similares a los exhibidos en la sección 3.6, que fueron adjudicados a la amorfización de la muestra. Por otra parte, usando la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observaron regiones cristalinas con diámetros del orden de 100-200 nm, determinándose que se trataba de cristales únicos y no de conjuntos de cristaliticos coherentes. Combinando ambos estudios (DRX y TEM) infirió que la cantidad de volumen cristalino en la matriz amorfa era ínfima (aproximadamente pocos porcientos). Para estudiar la estabilidad térmica realizaron entonces experimentos de DSC y observaron dos picos exotérmicos (A y B). El primero comienza a ser detectado a los 650 K y tiene un máximo a los 720 K, esta señal la asociaron a la cristalización de la fase amorfa (junto con su crecimiento hasta la coalescencia). En cuanto a la metodología, sustraen la línea de base o baseline mediante el recocido de la muestra a 973 K durante un tiempo de 30 minutos; esta metodología se menciona en el ítem a) de la subsección 1.7.3 y supone asumir tanto la irreversibilidad del proceso como la ausencia de cambios apreciables en el calor específico a presión constante c_p de la muestra o en los mecanismos de transporte de calor durante el mismo. La entalpía del pico A fue medida asumiendo que es simétrico y que el pico B no tiene influencia sobre el pico A. Luego se integró el área y se midió una entalpía de (41 ± 3) J/g. El pico exotérmico B es tipo plateau a altas temperaturas y se atribuye a la superposición de procesos de crecimiento de granos y transformación de fase. Por otro lado, mencionan que los pequeños cristales observados en la matriz amorfa (Zr_3Al) pueden servir como sitios de nucleación para fases cristalinas.

En cuanto a la temperatura de cristalización de la fase Zr_3Al , resultó 70 K menor que la reportada por Ma [42]. La entalpía de devitrificación deducida teórica y experimentalmente por Ma y Atzmon [50] para el Zr_3Al es 85 J/g. En el experimento de Geist después de calentar a 973 K, la fase Zr_2Al se vuelve mayoritaria, con residuos de α -Zr, Zr_3Al (estructura L1_2) y una fracción muy reducida de Zr_3Al_2 , del grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mmn}$ (que comienza a formarse).

Como se mencionó anteriormente, el motivo principal de los experimentos de DSC era poder detectar el pico asociado a la cristalización del Zr_3Al^a , evidencia necesaria para suponer la presencia de esta fase en la muestra. Este pico fue observado para las tres velocidades de calentamiento a las que se realizó el experimento, y se detectó a una temperatura $T_c \approx 730$ K a velocidades de calentamiento bajas (hasta 20 K/min). Este resultado es compatible con los obtenidos por Geist ($T_c \approx 720$ K). Por otro lado, utilizando las entalpías de cristalización de la fase Zr_3Al reportadas por Geist [46], Flecht y col. [51] y Ma [50] puede medirse la fracción de fase amorfa que cristaliza en cada muestra durante el calentamiento. El área A_i (ver 3.16) es proporcional al calor involucrado en la transformación, como se explicó en 1.7.3, por lo que

se puede escribir la ecuación

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} \Phi(t) dt \quad (3.1)$$

Realizando un cambio de variable, se puede escribir

$$Q = \frac{1}{\beta} \int_{T_i}^{T_f} \Phi(T) dT, \quad (3.2)$$

el resultado de la integral es el área del pico A_i y β es la velocidad de calentamiento. Entonces la masa de Zr_3Al que transforma de amorfo a cristalino se puede estimar con la entalpía de cristalización H_c , esta masa Δm_a se expresa en función de la entalpía y el calor exotérmico medido durante la reacción como

$$\Delta m_a = \frac{Q}{H_c} \quad (3.3)$$

En el caso de los valores reportados por E. Ma, al ser cálculos teóricos, no presentan incertidumbre asociada y se les asoció una incertidumbre relativa de 10 %, una cantidad similar a la incertidumbre asociada a las mediciones de Geist y Flecht. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.15; las incertidumbres en las fracciones de fase se calcularon mediante propagación de incertidumbre en la ecuación 3.3. Además, se puede estimar la fracción de fase que cristaliza Δf_a^i para $i = 5, 20$ y 35 K/min, al multiplicar Δm_a por la fracción de fase amorfa obtenida en cada aleación, luego de procesar los difractogramas mediante el método de Rietveld (ver Tablas 3.4 y 3.8).

	Geist	Flecht	Ma
$H_c [\text{J/g}]$	41 ± 3	57 ± 7	85 ± 8
$\Delta f_a^{5\%} [\%]$	15 ± 1	11 ± 1	$7,1 \pm 0,6$
$\Delta f_a^{20\%} [\%]$	$3,7 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,1$
$\Delta f_a^{35\%} [\%]$	$2,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$

Tabla 3.15: Estimación de la fracción de fase amorfa cristalizada utilizando entalpías de cristalización H_c reportadas por Geist, Flecht y Ma.

En la Figura 3.17 se presentan, a modo de comparación, las curvas de flujo de calor medidas tanto para la aleación Zr 8,6 % wt. Al (izquierda) como la aleación Zr 8,97 % wt. Al (derecha) para distintas velocidades de calentamiento β de 5, 20 y 35 K/min respectivamente. Se observan comportamientos similares en ambas aleaciones aunque también se puede apreciar una leve diferencia en la magnitud de $H(T)$, además, no se observan exactamente los mismos picos o reacciones. A velocidades bajas de calentamiento la región en donde ocurren las reacciones es evidente y las líneas base pueden dilucidarse, mientras que a velocidades mayores, tanto el análisis como la extrapolación de la línea base se dificulta.

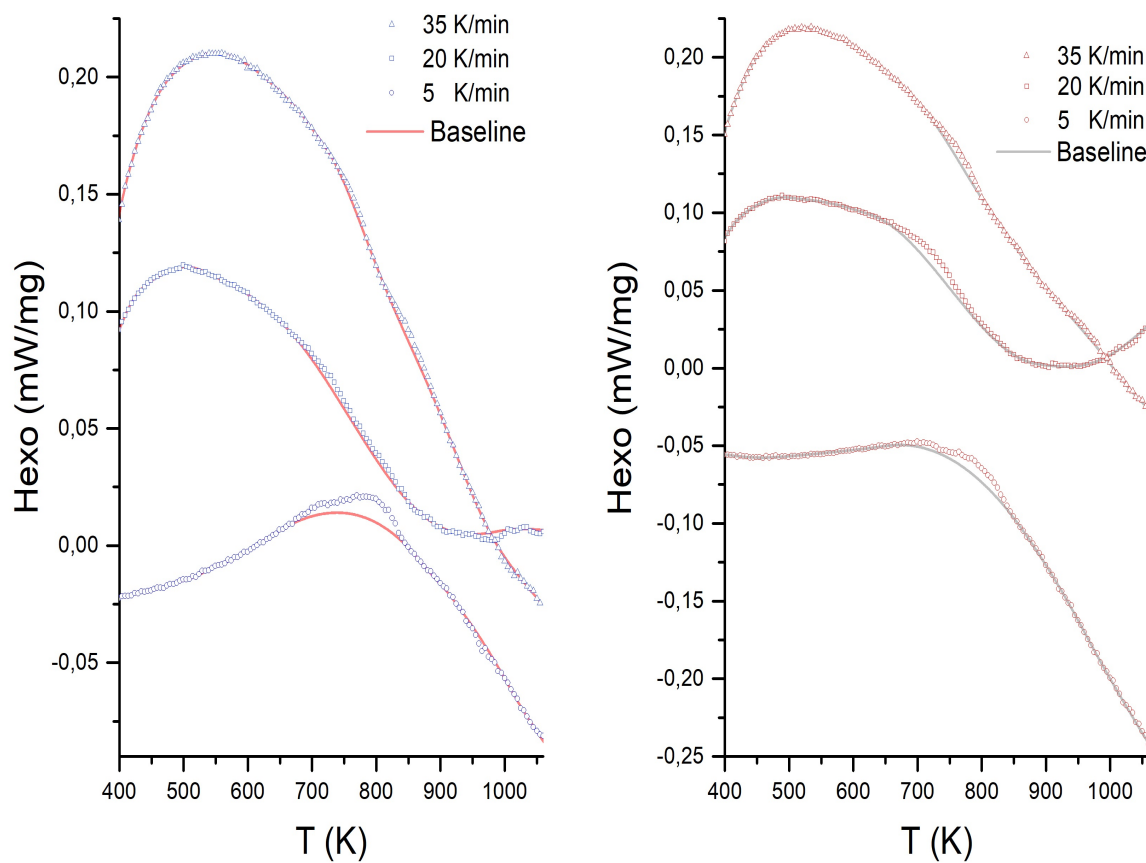


Figura 3.17: Curvas de flujo de calor de las aleaciones Zr 8, 6 % wt. Al (izquierda) y Zr 8, 97 % wt. Al (derecha) a diferentes velocidades de calentamiento en función de la temperatura en un rango entre 400 y 1050 K. Los datos experimentales se grafican como figuras geométricas sin relleno, mientras que las baselines están graficadas como líneas continuas.

3.2.1. Zr 8,6 % wt. Al

En las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se muestran las distintas señales observadas luego de la extracción de la zeroline y la baseline en las muestras calentadas a distintas velocidades (β) de 5, 20 y 35 K/min respectivamente. En la Tabla 3.16 se presenta la información de los picos observados para estas tres velocidades de calentamiento. La altura máxima del pico P_A asociado a la cristalización del Zr_3Al para el experimento de DSC a 5 K/min es del orden de 0,005 mW/mg mientras que a velocidades mayores (20 K/min y 35 K/min) parece ser 0,008 mW/mg.

Si se comparan las fracciones estimadas que transforman de estado amorfo a cristalino con los resultados obtenidos por DRX, los cuales sugieren una fracción de fase amorfa presente en la aleación de $(19 \pm 5) \%$, se observa que la cantidad medida Δf_a^5 utilizando H_c reportado por Geist coincide mejor con los resultados de DRX. Tanto la fracción de fase estimada Δf_a^5 (con H_c medido por Geist) como la fracción Δf_a^{35} (con H_c medido por Flecht) son las cantidades con menor incertidumbre relativa ($U_{\Delta f}/\Delta f$).

En cualquier caso se concluye que la fracción que cristaliza es no nula; esto indica que la fracción cristalizada es medible y diferente de cero a cualquiera de estas velocidades. En la Figura 3.21 se presenta un gráfico que muestra la fracción de fase amorfa transformada en función de la velocidad de calentamiento para los valores reportados de H_c (arriba) y un gráfico de Kissinger [52] (abajo). Para realizar este gráfico se parte suponiendo que una cierta fracción de material x que se descompone cumple una ley de potencias de primer orden. A temperatura constante se cumple

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_T = k_T(1 - x) \quad (3.4)$$

La constante k_T está determinada por una ecuación de Arrhenious

$$k_T = Ae^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.5)$$

donde R es la constante de gases ideales, T es la temperatura en grados Kelvin A y Q son propiedades del material. La constante Q es la energía de activación y se puede interpretar como la barrera que se opone a la reacción. La constante A suele llamarse factor de frecuencia y es una medida de la probabilidad de que una molécula con energía Q participe en la reacción. Cuando la tasa de reacción $\frac{dx}{dt}$ es máxima la temperatura vale T_c , mediante ciertos cálculos puede demostrarse que ésto lleva a la ecuación

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_c^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_c}\right)} = -\frac{Q}{R} \quad (3.6)$$

La energía de activación del proceso de cristalización es la pendiente negativa en un gráfico de Kissinger; descartando el punto que evidentemente se aleja de la tendencia lineal, la energía de activación es $Q = 2,363$ eV. Geist [46] reporta una energía de activación de $(2,6 \pm 0,1)$ eV mientras que Flecht [51] indica una energía de activación de $(2,37 \pm 0,05)$ eV para un sistema binario Zr-Al aleado mecánicamente. La construcción de un gráfico de Kissinger, una vez medida la temperatura de cristalización de esta forma, presenta mucha sensibilidad a

la extracción de la baseline, el perfil del pico de la reacción y a pequeños corrimientos en la temperatura T_c (≈ 2 K). Estos factores influyen notablemente en la pendiente del gráfico y por ende en la energía de activación. Sin embargo, el calor involucrado en dichos procesos, si bien es sensible a los factores mencionados tiene una fluctuación menor y a los fines de esta tesis, el ajuste Gaussiano permite medir el calor involucrado en la transformación tanto como identificar el pico exotérmico correspondiente a la cristalización de la fase Zr_3Al . Un estudio completo de la temperatura T_c a la que se maximiza la cinética de la cristalización para obtener un gráfico de Kissinger confiable y la energía de activación de este proceso debería realizarse sobre muestras más simples, a más velocidades de calentamiento y con un tratamiento completo de los datos experimentales que tenga en cuenta el efecto *smearing* que modifica el perfil de la señal medida por DSC. Esto podría llevarse a cabo utilizando el método descrito por Sommer [53], aunque el monto de trabajo involucrado en ello excede los propósitos de esta tesis.

Velocidad de calentamiento β			
	5 K/min	20 K/min	35 K/min
1 ^{er} pico			
T_c	728 ± 4	$730,7 \pm 0,5$	$765,5 \pm 0,2$
w	74 ± 5	61 ± 1	$40,0 \pm 0,4$
A_i	$0,5 \pm 0,05$	$0,568 \pm 0,009$	$0,385 \pm 0,003$
2 ^{do} pico			
T_c	797 ± 1	817 ± 1	$861,7 \pm 0,6$
w	52 ± 2	35 ± 3	20 ± 1
A_i	$0,68 \pm 0,04$	$0,083 \pm 0,006$	$0,040 \pm 0,004$
3 ^{er} pico			
T_c	946 ± 2	919 ± 1	$958,7 \pm 0,9$
w	16 ± 4	21 ± 3	38 ± 2
A_i	$0,027 \pm 0,006$	$0,039 \pm 0,004$	$0,148 \pm 0,007$
4 ^{to} pico			
T_c	-	$1039,2 \pm 0,7$	-
w	-	26 ± 1	-
A_i	-	$-0,098 \pm 0,005$	-

Tabla 3.16: Temperatura del máximo de la distribución Gaussiana T_c [K], ancho w [K] de la distribución y área A_i [mWK/mg] de la misma para todas las reacciones observadas durante el experimento de DSC de la aleación Zr 8,6 % wt. Al a distintas velocidades de calentamiento.

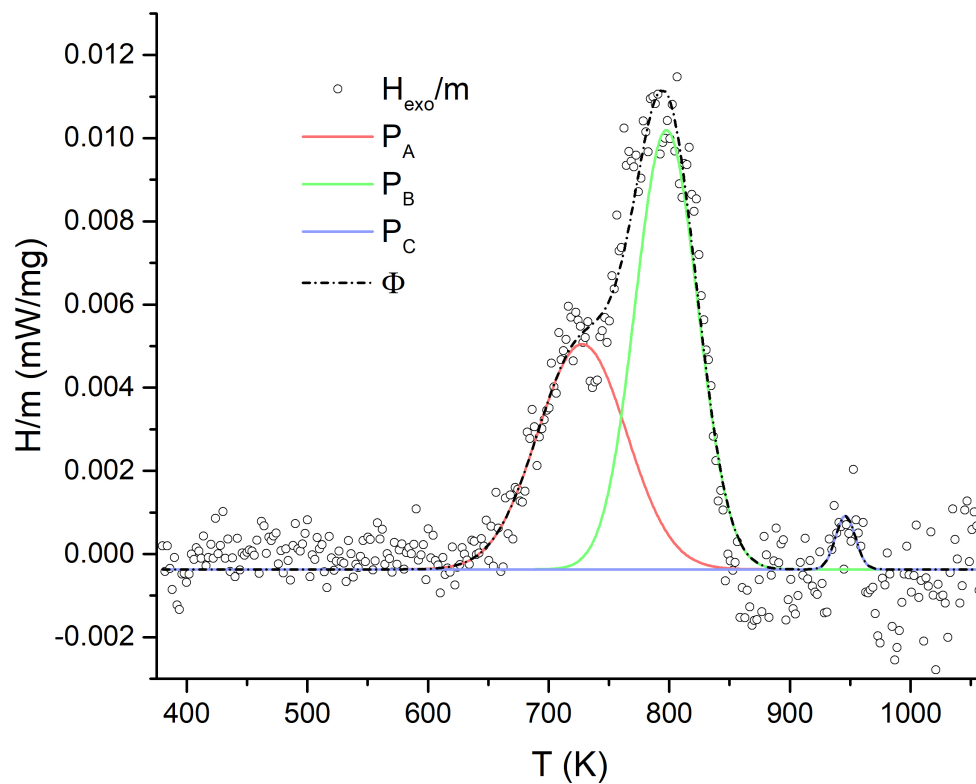


Figura 3.18: Picos exotérmicos observados durante el calentamiento de la aleación Zr 8,6 % wt. Al a una velocidad de 5 K/min entre 360 y 1060 K. Se grafica la mitad de los puntos experimentales para mejorar la claridad en el gráfico. Las líneas continuas roja, verde y azul corresponden a distintas reacciones mientras que la línea discontinua negra corresponde a la sumatoria de todas las reacciones observadas.

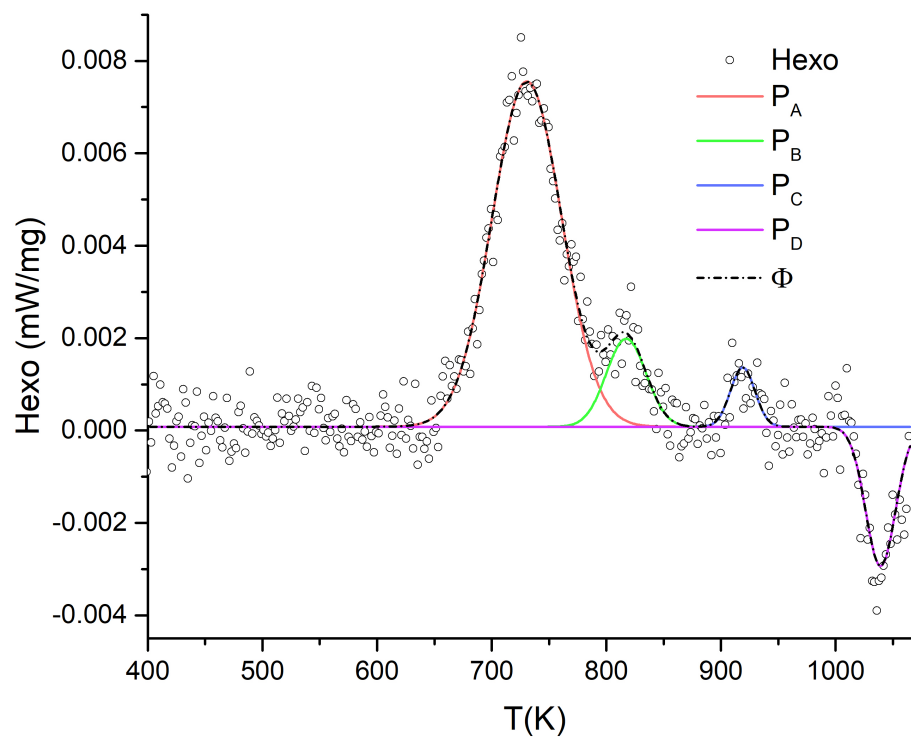


Figura 3.19: Picos exotérmicos observados durante el calentamiento de la aleación Zr 8,6 % wt. Al a una velocidad de 5 K/min entre 360 y 1060 K. Se grafica la mitad de los puntos experimentales para mejorar la claridad en el gráfico. Las líneas continuas roja, verde, azul y violeta corresponden a distintas reacciones mientras que la línea discontinua negra corresponde a la sumatoria de todas las reacciones observadas.

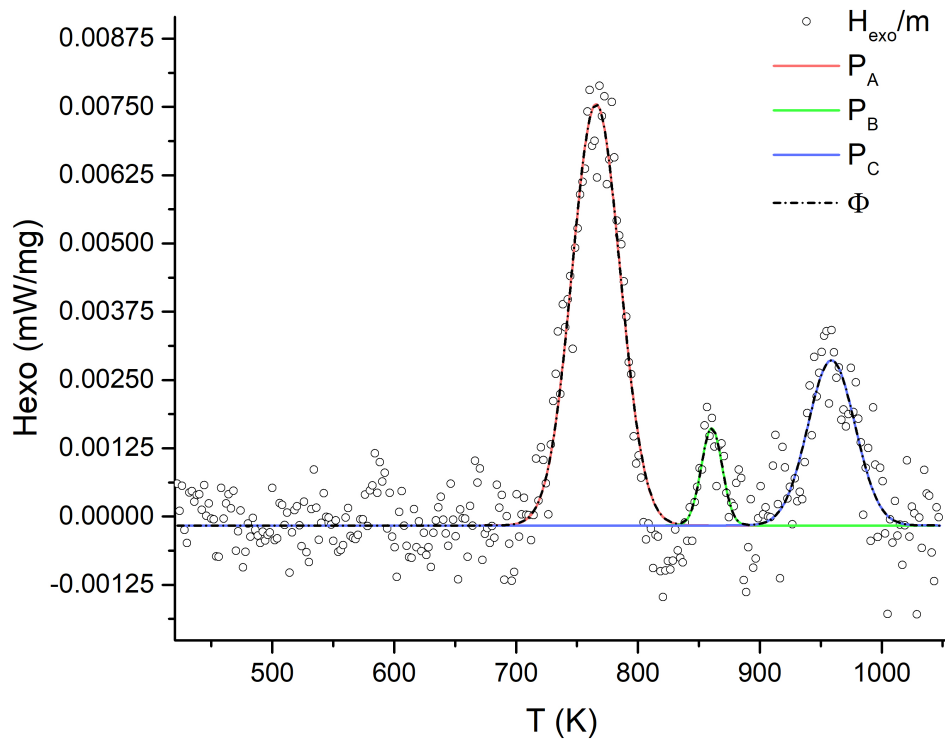


Figura 3.20: Picos exotérmicos observados durante el calentamiento de la aleación Zr 8,6 % wt. Al a una velocidad de 35 K/min entre 410 y 1040 K. Se grafica la mitad de los puntos experimentales para mejorar la claridad en el gráfico. Las líneas continuas roja , verde, azul y violeta corresponden a distintas señales mientras que la línea disocontinua negra corresponde a la sumatoria de todas las reacciones observadas.

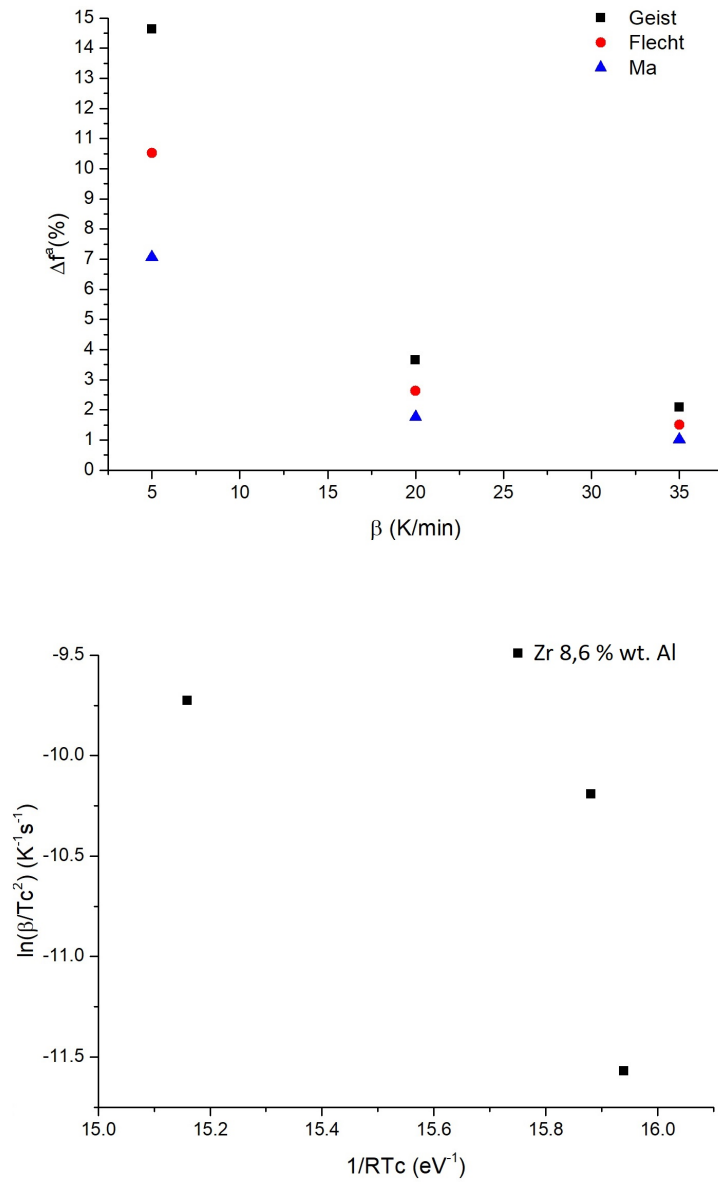


Figura 3.21: Arriba: Fracciones de fase transformadas en función de la velocidad de calentamiento β según los valores H_c reportados por Geist, Flecht y Ma. Abajo: Gráfico de Kissinger $\ln(\beta/T_c^2)$ vs $1/T_c$.

3.2.2. Zr 8,97 % wt. Al

Se realizaron experimentos de DSC similares con la aleación Zr 8,97 % wt. Al. En las Figuras 3.22, 3.23 y 3.24 se presentan los resultados de los experimentos de DSC una vez realizada la sustracción de la zeroline y baseline y ajustados con una función Gaussiana cada uno de los picos observados a velocidades de calentamiento β .

Se observa en estas Figuras el corrimiento del pico P_A , desde $T_c \approx 723$ K hacia temperaturas cada vez mayores hasta llegar a $T_c \approx 752$ K a una velocidad de calentamiento de 35 K/min. En comparación con los experimentos realizados en Zr 8,6 % wt. Al, el pico P_A , asociado a la cristalización del Zr_3Al , tiene una la altura máxima a 5 K/min del orden de 0,005 mW/mg mientras que a velocidades mayores (20 K/min y 35 K/min) es menor que 0,008 mW/mg. En el experimento de DSC a 35 K/min se observa en el pico P_A un efecto más pronunciado de una descripción incompleta del perfil del pico mostrando un carácter asimétrico; esto puede provenir del *smearing*, extracción de baseline (o zeroline) y amerita una descripción más compleja y exhaustiva.

Se observa en la Tabla 3.18 que la cantidad de masa cristalizada máxima se obtiene a 5 K/min utilizando el valor de H_c reportado por Geist. Se obtiene una fracción de fase 8,2 % menor que la cantidad total de amorfo medida por DRX en 3.11. Si bien la fase amorfa metaestable puede no cristalizar en su totalidad, las cantidades son del mismo orden y, esta estimación, es menor que la fracción de fase disponible según los resultados de DRX. En la Figura 3.25 (arriba) se observa el comportamiento decreciente, aparentemente exponencial, de la fracción que cristaliza con los valores de entalpías de cristalización de Geist, Flecht y Ma. Debajo se observa el gráfico de Kissinger cuya pendiente da una energía de activación aproximada de $Q \approx 2,66$ eV. Esta energía es similar al valor que obtiene Flecht (2,6 eV), para la energía de activación del proceso de cristalización del Zr_3Al .

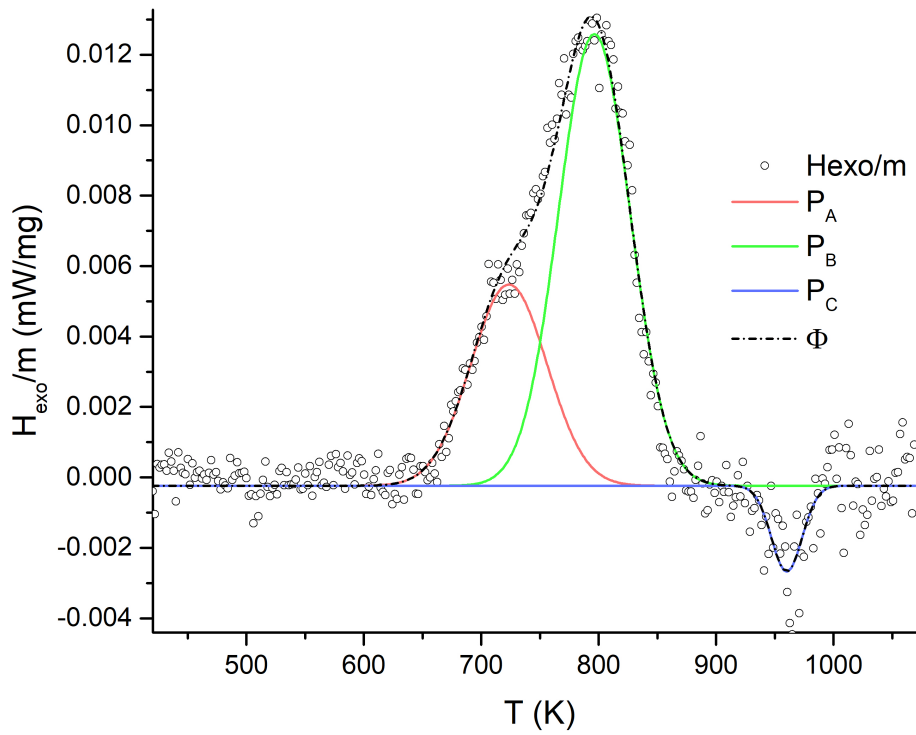


Figura 3.22: Picos exotérmicos observados durante el calentamiento de la aleación Zr 8, 97% w. Al a una velocidad de 5 K/min entre 425 y 1060 K. Se grafica la mitad de los puntos experimentales para mejorar la claridad en el gráfico. Las líneas roja, verde y azul corresponden a distintas reacciones mientras que la línea negra corresponde a la sumatoria de todas las señales.

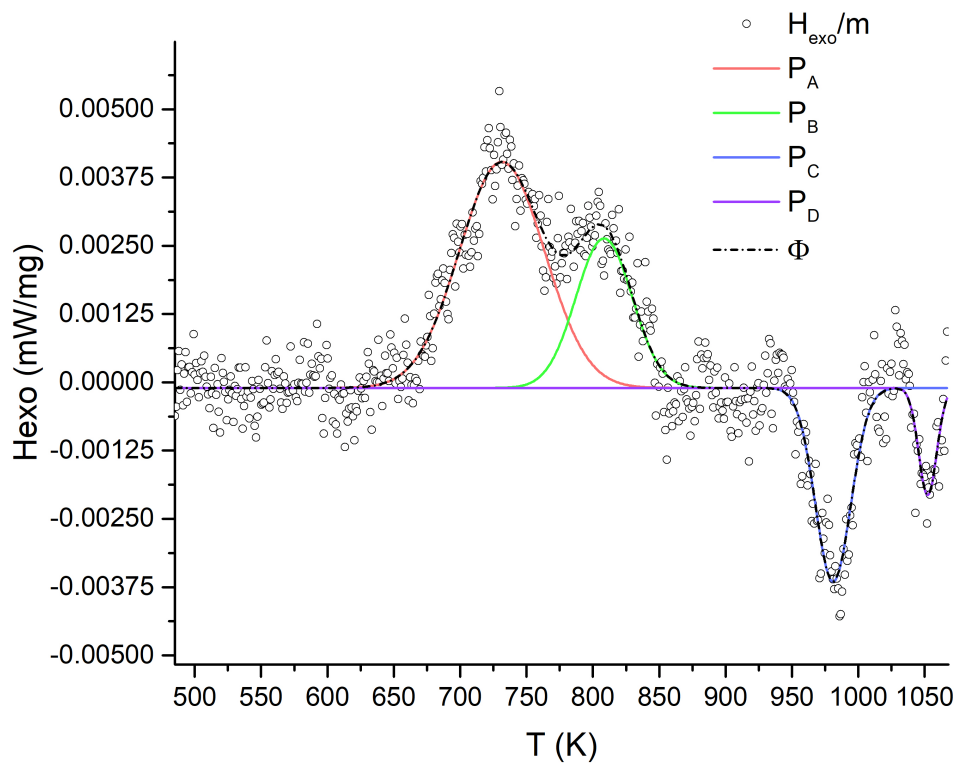


Figura 3.23: Picos exotérmicos observados durante el calentamiento de la aleación Zr 8, 97% w. Al a una velocidad de 20 K/min entre 490 y 1065 K. Se grafica la mitad de los puntos experimentales para mejorar la claridad en el gráfico. Las líneas roja, verde y azul corresponden a distintas reacciones mientras que la línea negra corresponde a la sumatoria de todas las señales.

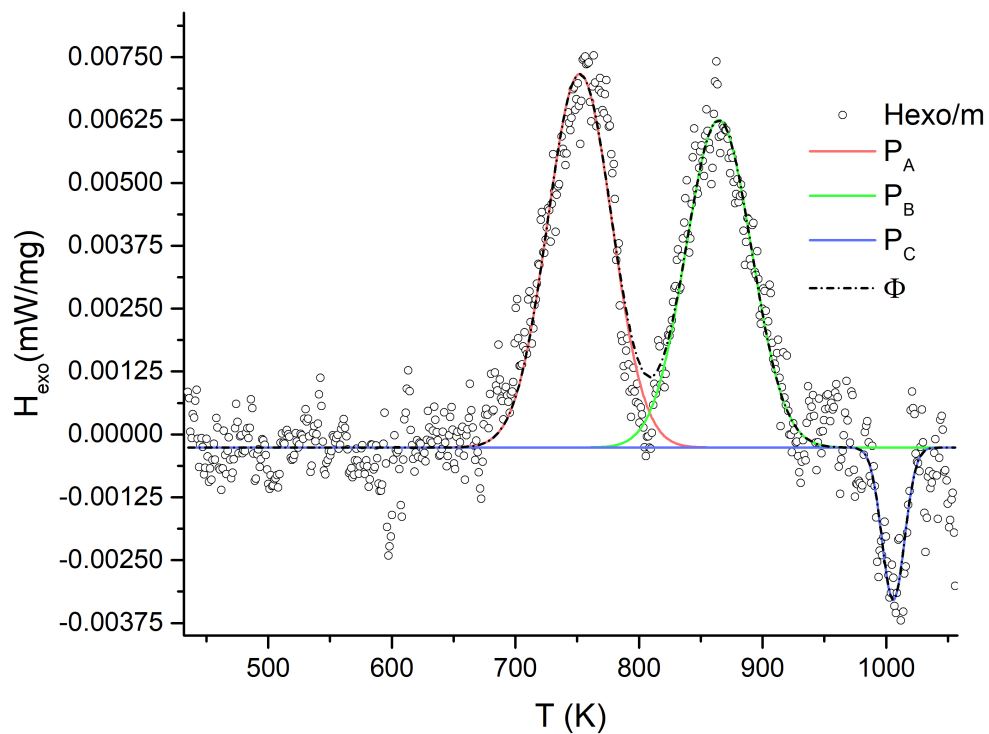


Figura 3.24: Picos exotérmicos observados durante el calentamiento de la aleación Zr 8, 97% w. Al a una velocidad de 35 K/min entre 440 y 1060 K. Se grafica la mitad de los puntos experimentales para mejorar la claridad en el gráfico. Las líneas roja, verde y azul corresponden a distintas reacciones mientras que la línea negra corresponde a la sumatoria de todas las señales.

Velocidad de calentamiento β			
	5 K/min	20 K/min	35K/min
1 ^{er} pico			
T_c	$723,5 \pm 0,6$	731 ± 1	$752,1 \pm 0,5$
w	65 ± 1	64 ± 2	52 ± 1
A_i	$0,469 \pm 0,007$	$0,33 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$
2 ^{do} pico			
T_c	$796,3 \pm 0,3$	808 ± 1	$864,5 \pm 0,6$
w	$61,0 \pm 0,5$	43 ± 3	53 ± 1
A_i	$0,980 \pm 0,007$	$0,15 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$
3 ^{er} pico			
T_c	960 ± 1	981 ± 1	$1005,7 \pm 0,7$
w	26 ± 2	27 ± 1	18 ± 2
A_i	$-0,080 \pm 0,005$	$-0,118 \pm 0,005$	$-0,069 \pm 0,005$
4 ^{to} pico			
T_c	-	1052 ± 1	-
w	-	14 ± 1	-
A_i	-	$-0,033 \pm 0,003$	-

Tabla 3.17: Temperatura del máximo de la distribución Gaussiana T_c [K], ancho w [K] de la distribución y área A_i [mWK/mg] de la misma para todas las reacciones observadas durante el experimento DSC de la aleación Zr 8,97% wt. Al a distintas velocidades de calentamiento β .

	Geist	Flecht	Ma
H_f [J/g]	41 ± 3	57 ± 7	85 ± 8
Δf_a^{50} [%]	14 ± 1	$9,9 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,1$
Δf_a^{20} [%]	2 ± 1	$1,7 \pm 0,2$	$1,16 \pm 0,09$
Δf_a^{35} [%]	$2,0 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,1$	$0,97 \pm 0,09$

Tabla 3.18: Estimación de la fracción de fase amorfa cristalizada en la aleación Zr 8,97% w. Al utilizando entalpías de cristalización H_c por Geist, Flecht y Ma.

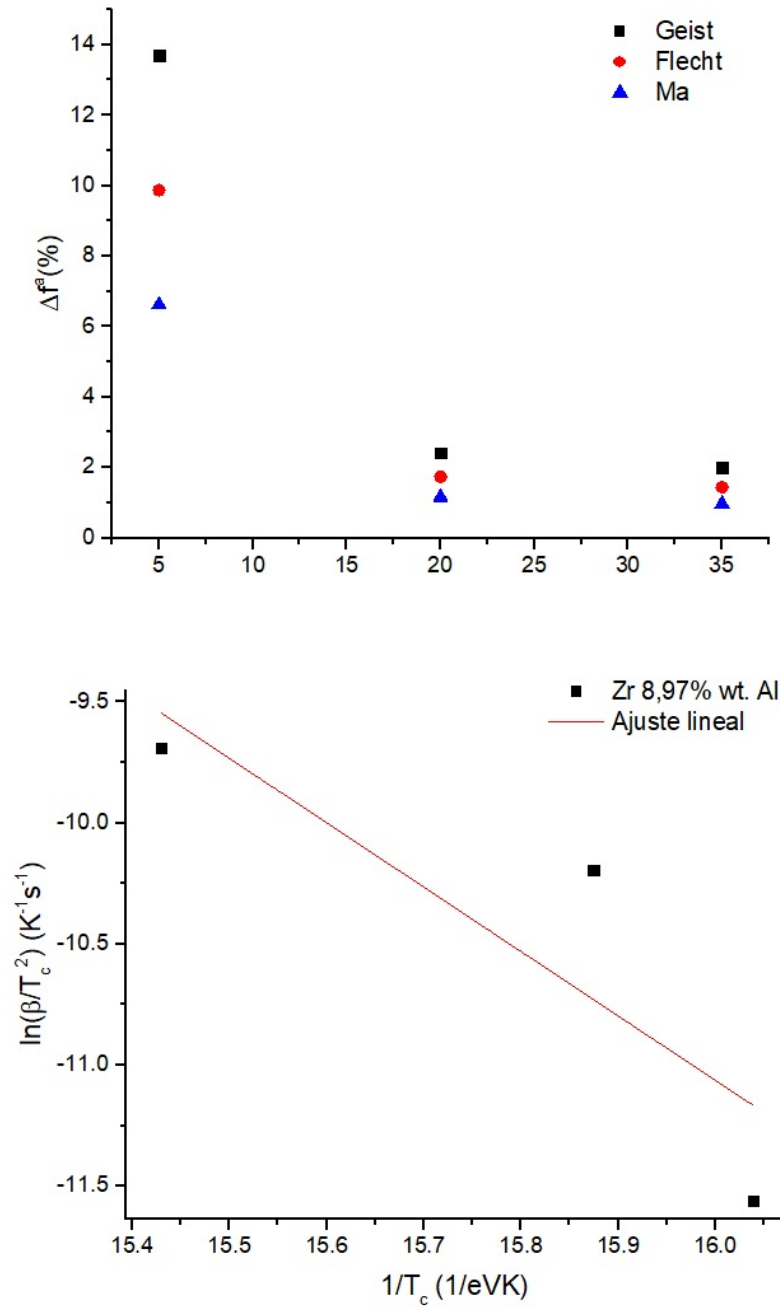


Figura 3.25: Arriba: Fracciones de fase transformadas en función de la velocidad de calentamiento β según los valores H_c informadas por Geist, Flecht y Ma. Abajo: Gráfico de Kissinger $\ln(\beta/T_c^2)$ vs $1/T_c$.

3.3. Análisis de imagen

Como se mencionó en 1.5, para la medición de la fracción de fase de cada una de las fases presentes es importante lograr una preparación de la superficie de la muestra que permita contrastar suficientemente todas las fases en la microestructura. En algunas de las muestras estudiadas en esta tesis se logró un buen contraste de fases mediante el ataque con reactivos como se mencionó en 2.2. Otras muestras, principalmente las aleaciones Zr-Al, debieron ser estudiadas mediante la preparación de la superficie por pulido mecánico, ya que el ataque generaba topografía y defectos que dificultaban la cuantificación mediante este método.

3.3.1. Zr 1 % wt. Nb

Para estudiar esta muestra mediante análisis de imagen, fueron tenidos en cuenta los resultados obtenidos por difracción de rayos X, como así también las morfologías conocidas en la literatura para este tipo de aleaciones. Abriata [20] menciona que existe una martensita hcp metaestable α' que aparece en forma atérmica cuando se temple desde el campo de fase β hasta temperatura ambiente y que, aleaciones con composiciones menores 7 % at., transforman la fase β casi completamente a α' . Esta aleación fue tratada térmicamente durante una hora a 1050 °C (campo de fase β) con el fin de solubilizar las fases precipitadas y luego fue recocida durante 100 días entre 800-820 °C en el campo bifásico ($\alpha + \beta$).

Las micrografías de esta aleación fueron obtenidas utilizando un microscopio óptico a dos magnificaciones, a saber, 500x y 1000x, y por microscopía electrónica de barrido (FEG-SEM).

En la Figura 3.26 se muestra una secuencia de micrografías SEM representativas de la microestructura de la aleación. En la imagen (a) se observan islotes o lengüetas de fase α , mientras que en los espacios no ocupados por estos islotes hay acumulación de granos en forma de placas de α levemente desorientadas entre sí que parecen haber sido, a alta temperatura, fase β ; esto se aprecia en la imagen (e) de la misma Figura. Estas placas formarían bordes de bajo ángulo y tienen longitudes de entre 1 y 12 μm .

En la imagen (f) se expone la morfología de la fase minoritaria de la muestra, correspondiente a la fase α' -Zr, que aparentemente nuclea y crece entre las placas de α . En el recuadro rojo se observa una fase con forma acicular que podría ser un hidruro δ , muy habituales en aleaciones ricas en Zr, de longitudes de 2,4-3 μm y ancho de aproximadamente 0,2-0,5 μm . En el recuadro verde se observa una fase que podría ser β -Zr o β -Nb retenida en cantidades muy bajas (≈ 1 %) en la aleación; esta posibilidad se observó en los estudios de DRX. En los recuadros de color naranja de las imágenes (h) e (i) se observa lo que podrían ser residuos del proceso de preparación de la muestra.

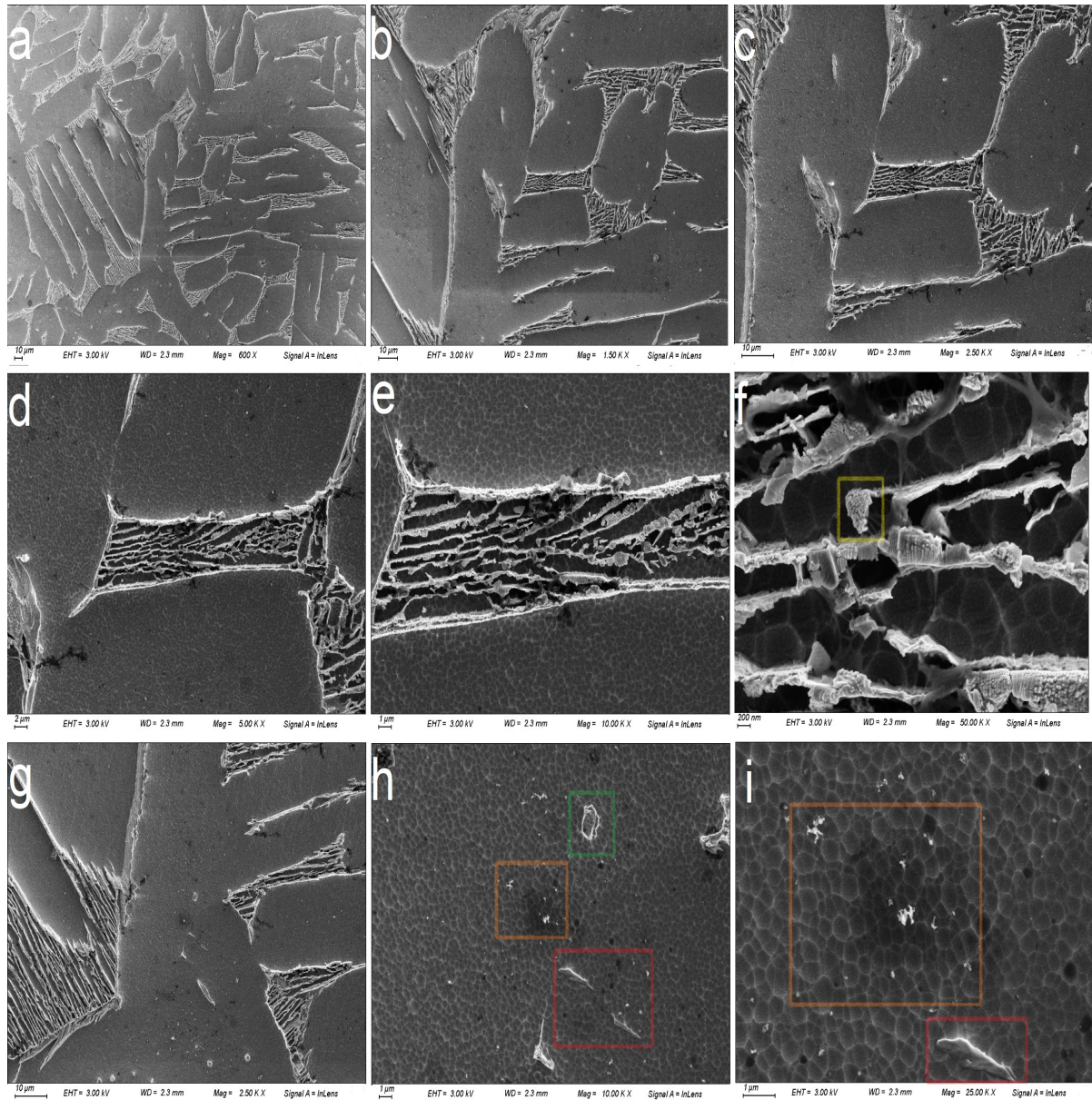


Figura 3.26: Zr 1 % wt. Nb, magnificación en aumento desde la imagen a (600x) hasta f (50.000x), en una zona en donde se observa la fase α' entre placas pequeñas de α . En las micrografías g (2.500x), hasta i (25.000x) se observa otra zona de la microestructura correspondiente a un islote de la fase α , junto con lo que podrían ser fases retenidas.

A partir de estas micrografías, se pudieron medir las fracciones de fase mediante el procedimiento de binarización descrito en 1.5. En la Figura 3.27 se muestran algunos ejemplos de micrografías obtenidas por SEM binarizadas. Se midieron por este método las fracciones de fase presentadas en la Tabla 3.19, siendo la fase α mayoritaria. Este resultado concuerda con los obtenidos por DRX ($86,4 \pm 0,3$) si se le asigna un intervalo de confianza de 2σ .

Fases		
	$\alpha'-\text{Zr}$	$\alpha-\text{Zr}$
f_i [%]	11 ± 2	89 ± 2
σ [%]	2	2

Tabla 3.19: Resultados de la medición por análisis de imagen de la aleación Zr 1 % wt. Nb. Se presenta el valor medio medido de cada fracción de fase y la desviación estándar de la media σ .

Se realizó la misma medición pero utilizando micrografías obtenidas por microscopía óptica con magnificación de 500x y 1000x; en este caso se midieron otras fracciones de fase mediante el proceso de binarización, las cuales se pueden ver en la Tabla 3.20. Las fracciones de fase medidas sobre micrografías con una magnificación de 500x coinciden con los resultados obtenidos por DRX y con los resultados obtenidos del estudio de micrografías obtenidas por SEM. Además estos resultados tienen una incertidumbre relativa del 3,4 %. Con una magnificación de 1000x los resultados discrepan, siendo la fracción de fase medida para la fase alfa $f_\alpha = (90,9 \pm 0,4) \%$; este resultado no coincide con las mediciones de DRX, aún considerando un intervalo de confianza de 5σ . Así, este valor indica un porcentaje 4,5 % mayor que los resultados obtenidos por DRX para la fracción de fase f_α , de la misma manera, la fracción de fase $f_{\alpha'}$ obtenida es 4,5 % menor.

Fases			
		$\alpha'-\text{Zr}$	$\alpha-\text{Zr}$
500x	f_i [%]	13 ± 3	87 ± 3
	σ [%]	3	3
1000x	f_i [%]	$9,1 \pm 0,4$	$90,9 \pm 0,4$
	σ [%]	0,4	0,4

Tabla 3.20: Resultados de la medición por análisis de imagen de la aleación Zr 1 % wt. Nb. Se presenta el valor medio medido de cada fracción de fase y la desviación estándar de la media σ .

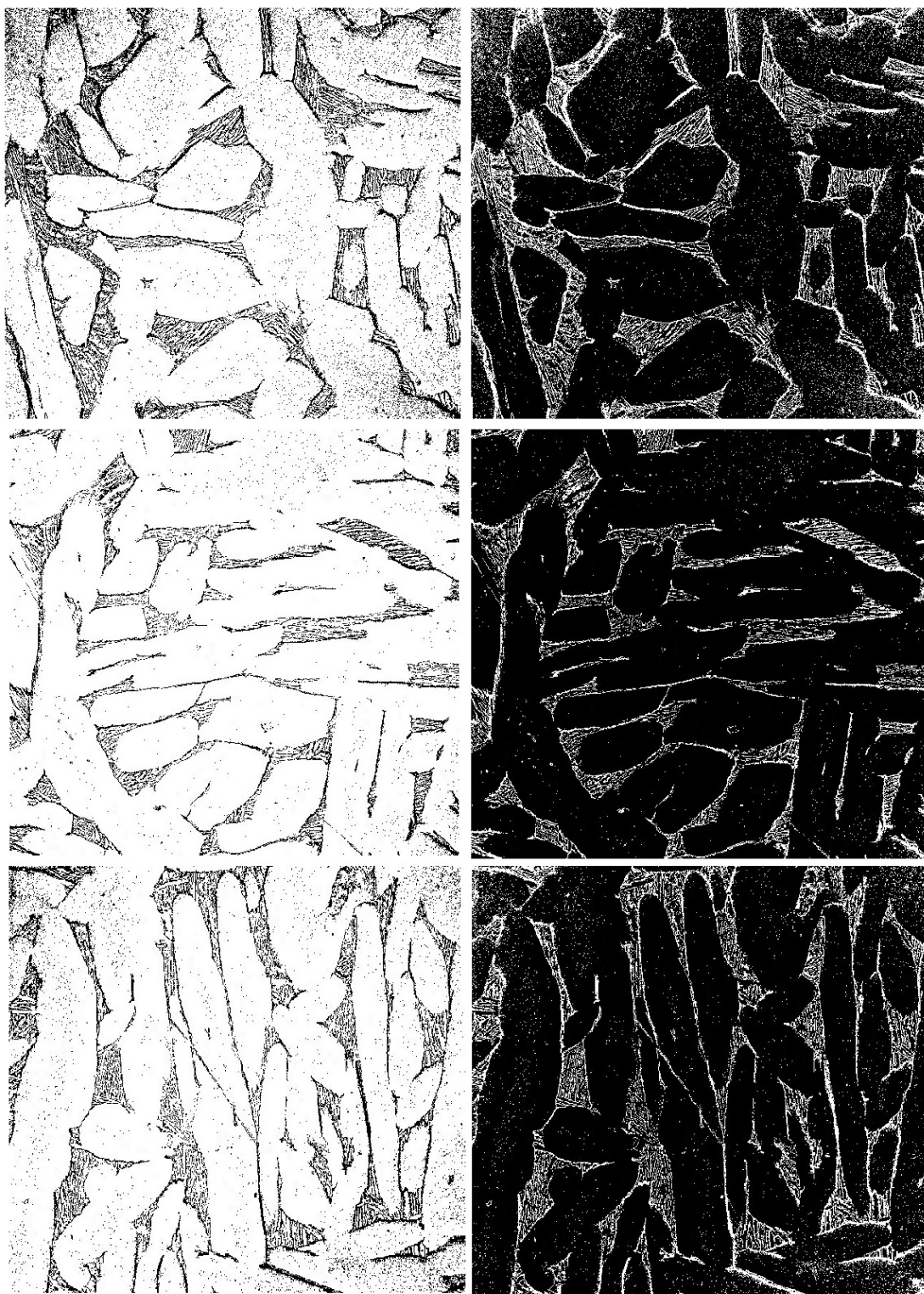


Figura 3.27: Micrografías binarizadas obtenidas por SEM de la aleación Zr 1 % wt. Nb. A la izquierda micrografías mostrando la fase α en color blanco y a la derecha la fase α' en el mismo color.

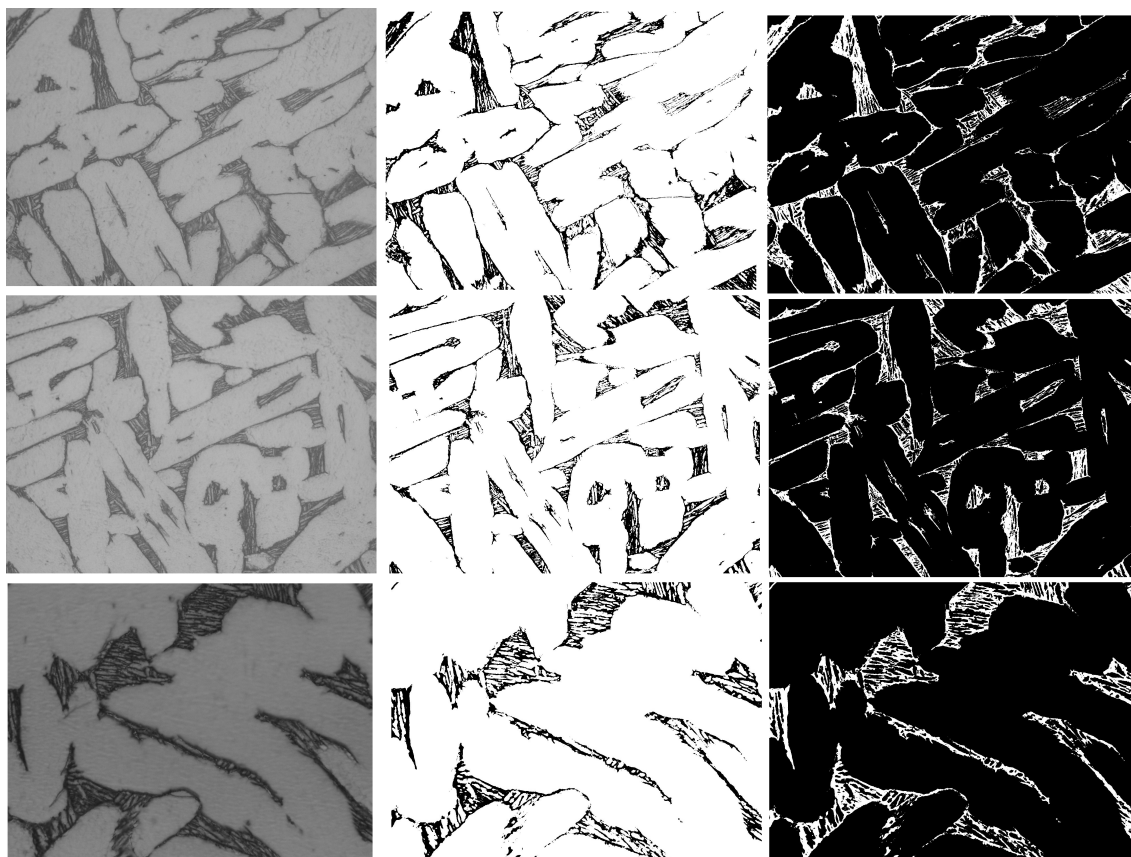


Figura 3.28: Micrografías obtenidas por microscopía óptica de la aleación Zr 1 % wt. Nb. La primer y segunda fila corresponden a micrografías con magnificación de 500x, las fases binarizadas α y α' se muestran en color blanco en la segunda y tercer columna respectivamente. La tercer fila contiene la misma información a partir de una micrografía con magnificación 1000x.

3.3.2. Zr 8,6 % wt. Al

Como se menciona en el trabajo de Schulson [2] para una aleación 9,0 % wt. Al, al solidificar la aleación Zr 8,6 % wt. Al, la reacción $\beta\text{-Zr} + \text{Zr}_5\text{Al}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Al}$ genera una estructura de Zr_5Al_3 rodeada de Zr_2Al con una morfología ramificada, aunque cerca de los ex bordes de grano β su morfología es laminar. Esta reacción peritectoide sucede aproximadamente a 1525 K durante el enfriamiento; Schulson observa que dicha fase aparece como una traza en aleaciones comerciales Zr 9,0 % wt. Al de la firma *Teledyne Wah Chang*. Por otro lado, los análisis realizados por DRX en esta tesis sugieren una cantidad de 18,3 % para la fase $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$ en aleaciones comerciales de la misma firma, con composición Zr 8,6 % wt. Al y hasta un 23,6 % en Zr 8,97 % wt. Al. Por este motivo se consideró la microestructura teniendo en cuenta las morfologías propuestas por Schulson, en la que los granos más gruesos de Zr_2Al pueden contener restos de Zr_5Al_3 proveniente de la reacción mencionada.

Además, se observaron mediante la técnica SEM zonas de la matriz en donde la composición es cercana a Zr_3Al (75 % at. Zr y 25 % at. Al), sugiriendo esto la posibilidad de que la fase amorfa se encuentre entremezclada con la fase α (solución sólida). Mediante la aplicación de un ataque metalográfico severo con los reactivos mencionados en 2.2 se pudieron observar pequeños granos lisos que no sufrieron efectos de topografía debido al ataque y que generalmente presentaban fisuras; midiendo distintos espectros de rayos X dispersivos en energía se encontró que tienen composición similar a la del Zr_3Al . En la Figura 3.29 se observa la microestructura atacada severamente, en ella, algunas zonas fueron menos afectadas por el reactivo, mientras que en el resto se observa mayor topografía generada por el ataque. Además se midieron distintas composiciones en zonas características de la microestructura correspondientes a $\alpha\text{-Zr}$, $\text{Zr}_3\text{Al} + \alpha\text{-Zr}$ y Zr_3Al . Las dimensiones estimadas de estas placas lisas son $14\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ (rojo), $6\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ (naranja) y $11\text{ }\mu\text{m} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ (amarillo). Se observan variaciones en la composición de la fase Zr_3Al menores a 1 % at. Al.

En la Figura 3.30 se exhibe una micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados (BSE) y una magnificación de la misma micrografía observada con electrones secundarios (SE), en ambas se distingue la presencia de diversas placas de Zr_3Al con una composición, medida por EDX, que varía levemente. Esto concuerda con los resultados obtenidos por DRX en la sección 3.7, en donde se reporta la presencia de Zr_3Al en la aleación Zr 8,6 % wt. Al en porcentajes de $(10,7 \pm 0,1)\%$; aunque esta no es una técnica cuantitativa en volumen, permite aportar a la identificación de esta fase.

Por otro lado, se obtuvo un número significativo de micrografías mediante microscopía óptica con condiciones de contraste suficiente para poder hacer un análisis de imagen como se describió previamente en la sección 1.5. El hecho de que la muestra proviene de una aleación binaria solidificada fuera del equilibrio termodinámico -a diferencia de la muestra de la aleación Zr-Nb- implica la presencia de múltiples fases, las cuales no son fáciles de revelar con un mismo ataque simultáneamente, como dejan en claro Ambler y Schulson [54] en su estudio. Se mostró mediante SEM que fases como el Zr_3Al cristalino pueden encontrarse en el borde de granos de Zr_2Al en forma de pequeñas placas y entremezcladas en la matriz α ; asimismo, algunas zonas de la matriz también presentan composiciones cercanas al Zr_3Al . Por estos motivos, al analizar las micrografías ópticas para cuantificar las fases presentes con la metodología abordada en esta tesis, descrita en 1.5, se optó por medir fracciones areales sin poder aseverar, en primera instancia, a qué fases corresponden, agrupando fases en intervalos de píxeles grises previamente definidos.

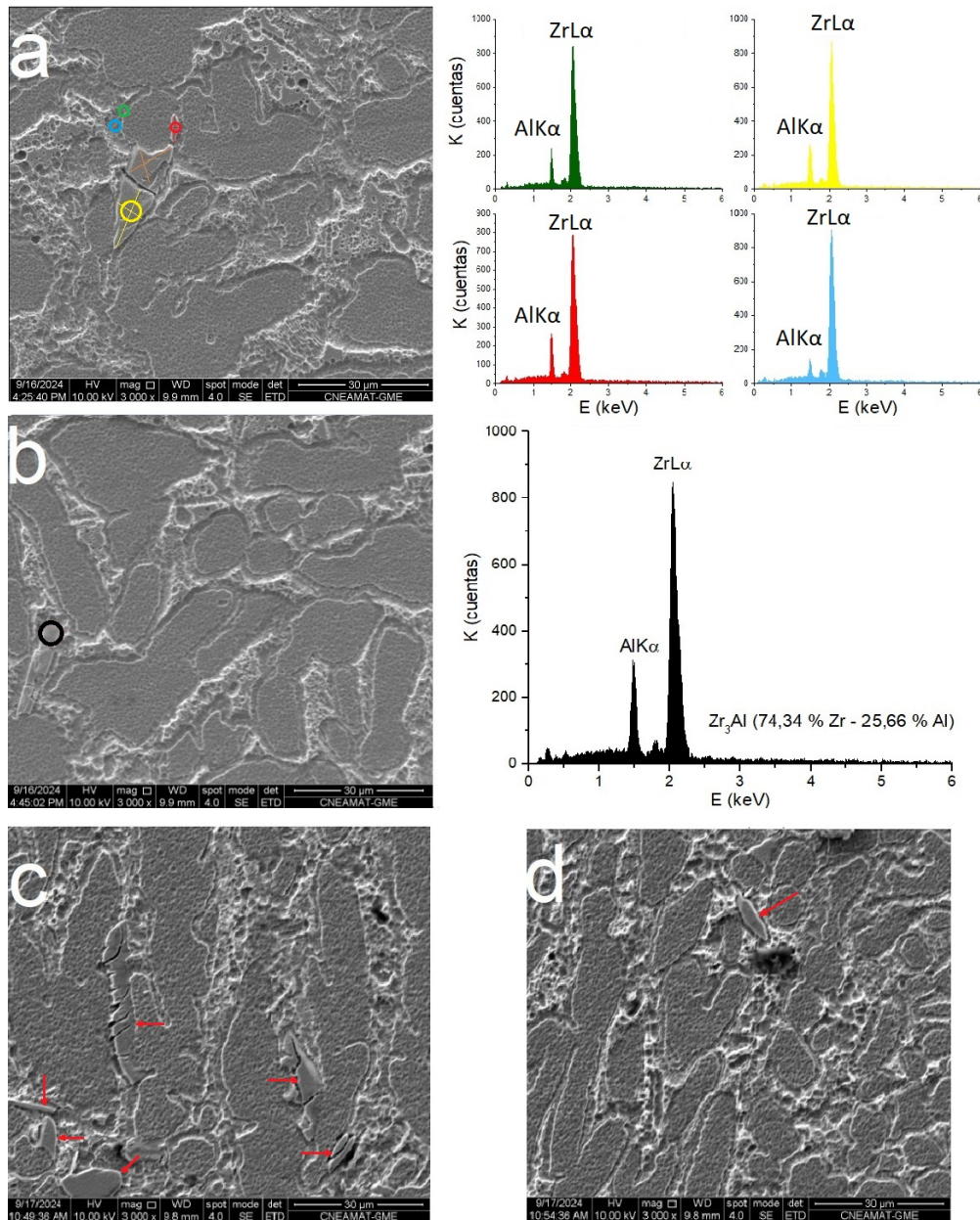


Figura 3.29: Microestructura de la aleación Zr 8,6 % wt. Al luego de un ataque severo, se pueden apreciar tanto en la imagen a como en b placas lisas de Zr_3Al . En la imagen a se observa con círculos de colores la zona de impacto aproximada del haz de electrones (SEM), mientras que con líneas de colores se muestran las dimensiones típicas. A la derecha los correspondientes EDX medidos. En la imagen b se observa una placa que presenta fisuras correspondiente a Zr_3Al y a la derecha el espectro de rayos X dispersivo en energía medido proveniente de dicho spot (rojo). Las imágenes c y d son micrografías de otras zonas de la microestructura en donde se pueden encontrar estas placas de Zr_3Al , las cuales son señaladas con flechas rojas.

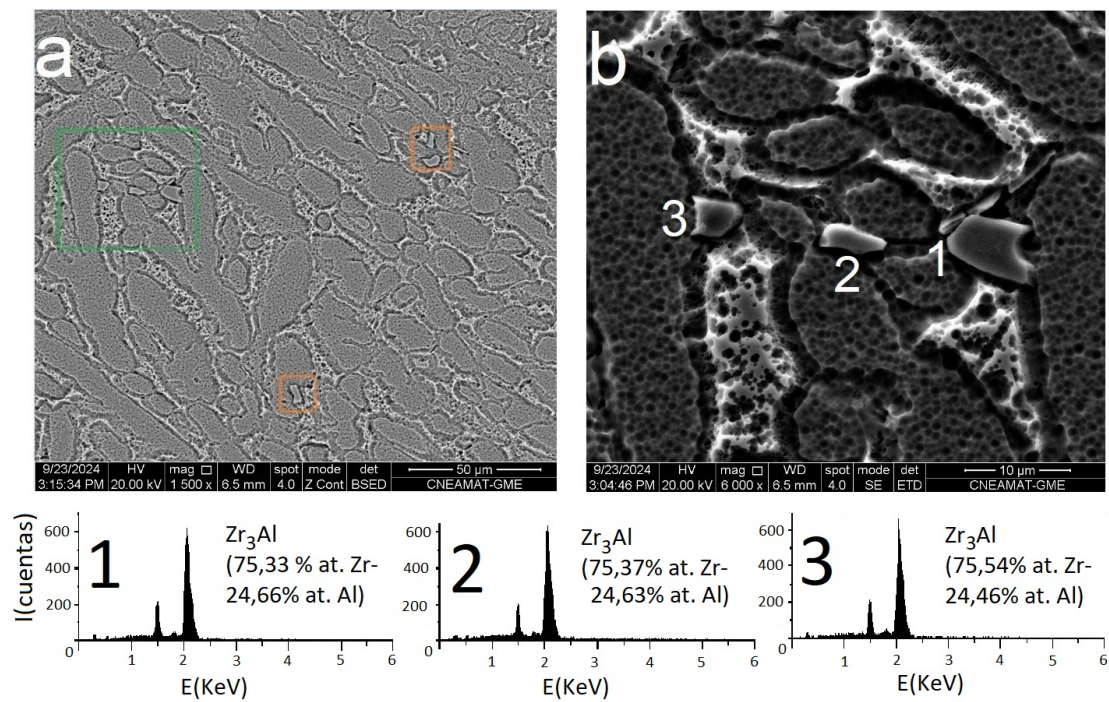


Figura 3.30: a: Micrografía obtenida por SEM con magnificación de 1500x de la aleación Zr 8,6 % wt. Al sobreatacada, revelando (recuadros verde y naranja) placas de Zr_3Al . b: Región ampliada del recuadro verde a 6000x mostrando tres placas de Zr_3Al . Debajo, los EDX correspondientes a cada una de estas placas.

En la Figura 3.31 se muestran cuatro micrografías de la aleación Zr 8,6 % wt. Al donde se aprecia la variación en la morfología, pasando de tipo ramificada a tipo laminar en regiones espacialmente pequeñas. Todas las micrografías analizadas para esta muestra se obtuvieron con una magnificación de 100x, con el criterio de abarcar y estudiar la mayor cantidad de superficie posible, en la que se refleje la heterogeneidad de la muestra. El objetivo fue cuantificar las fases presentes de manera fidedigna y representativa. Se exhiben en la Figura 3.32 de manera ilustrativa 3 micrografías de la muestra y su descomposición en tres intervalos de píxeles grises definidos luego del proceso de binarización, coloreados de rojo, verde y azul. Las fracciones areales obtenidas en este caso se presentan en la Tabla 3.21. Las fracciones de área obtenidas para cada uno de los intervalos son $f_R = (29 \pm 3) \%$, $f_V = (35 \pm 3) \%$ y $f_A = (36 \pm 2) \%$. Se pueden comparar con las fracciones de fase obtenidas por DRX, estas son $(31 \pm 7) \%$, $(10, 7 \pm 0, 1) \%$, $(19 \pm 5) \%$, $(21, 8 \pm 0, 2) \%$ y $(18, 3 \pm 0, 2) \%$ para α -Zr, Zr_3Al , Zr_3Al^a , Zr_2Al y Zr_5Al_3 respectivamente. Teniendo presente las microestructuras descritas por Schulson, se puede asociar el área coloreada con rojo a la fase Zr_2Al junto con Zr_5Al_3 , ambas fases acumulan un $(40, 1 \pm 0, 4) \%$ del volumen, según los resultados de DRX. Los resultados obtenidos por análisis de imagen sugieren una fracción areal de $(29 \pm 3) \%$ para estas fases, mostrando discrepancia con los resultados de DRX. Debe notarse que en general los granos de Zr_2Al están rodeados por píxeles coloreados con verde, correspondientes al intervalo siguiente, esto puede indicar que el valor obtenido para la fracción de área roja podría ser mayor al aumentar el intervalo de píxeles. Ello derivaría en la disminución de área del borde de los granos de Zr_2Al y también de la matriz, lo cual es inherente a las condiciones de obtención de las micrografías (iluminación, condiciones de pulido, etc) sumado a la diversidad de morfologías y la heterogeneidad de la muestra. La fase coloreada con azul junto con la coloreada con verde forman, mayoritariamente, la matriz. Esta matriz se compone de las fases α -Zr, Zr_3Al , Zr_3Al^a que en conjunto, suman $(61 \pm 12) \%$ de la fracción volumétrica según los resultados de DRX. En el análisis de las micrografías el área azul junto con el área verde suman el $(71 \pm 5) \%$ de la fracción areal. A diferencia de la muestra proveniente de la aleación Zr-Nb, que constituye un sistema bifásico, la aleación Zr-Al contiene cinco fases, dado que ha solidificado fuera del equilibrio termodinámico. Sumado a esto, hay que considerar las regiones de estudio de las técnicas de DRX y el análisis de imagen: mientras que la DRX tiene una profundidad de penetración típica para la longitud de onda de Cu K α de 60 μm en Al y 5 μm en Zr, el análisis de imagen es una técnica superficial.

El método es replicable en casi todas las zonas de la superficie, si las condiciones de contraste son suficientes, sin importar la heterogeneidad de la morfología con la que solidifica este sistema en esta composición.

Fases			
	Rojo	Verde	Azul
$f_A [\%]$	29 ± 3	35 ± 3	36 ± 2

Tabla 3.21: Fracciones superficiales de área roja, verde y azul, obtenidas a partir de micrografías capturadas con un aumento 100x, aleación Zr 8,6 % wt. Al.

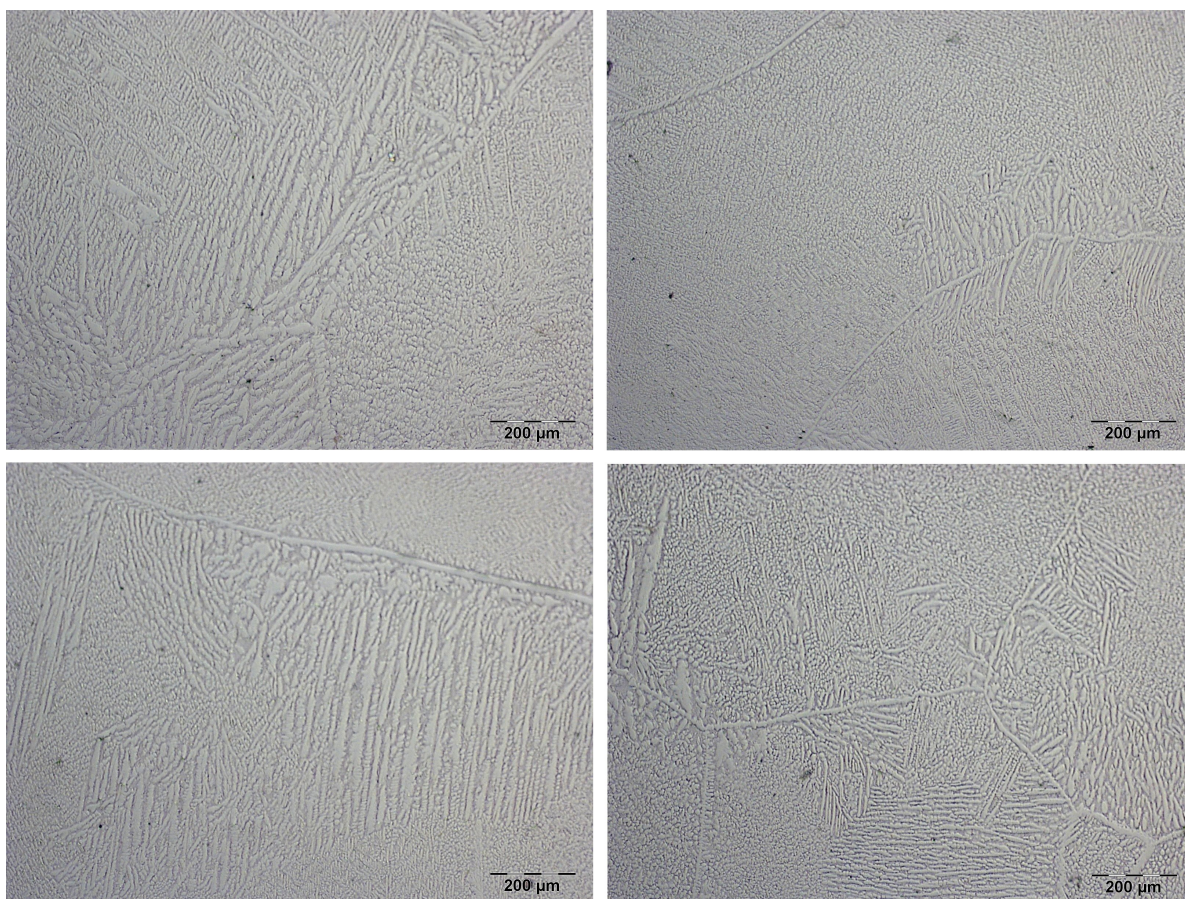


Figura 3.31: Micrografías ópticas de la aleación Zr 8,6 % wt. Al obtenidas mediante el pulido mecánico, sin ataque, con una magnificación de 100x.

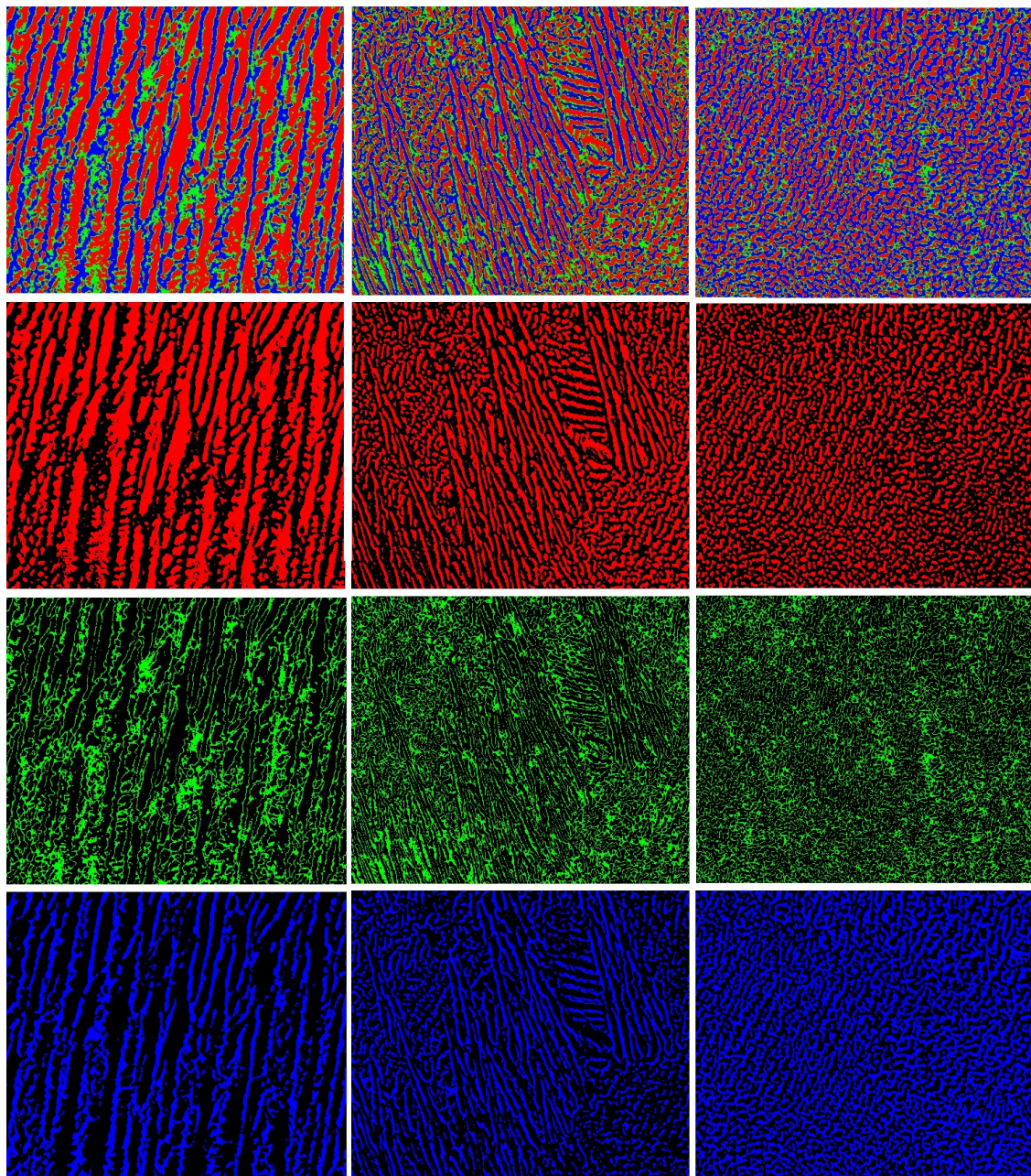


Figura 3.32: Cuantificación de fracciones areales a partir de micrografías ópticas de la aleación Zr 8,6% wt. Al obtenidas mediante el pulido mecánico, sin ataque, con una magnificación de 100x. En rojo, verde y azul distintos intervalos del píxeles representativos de una fase o un conjunto de fases.

3.3.3. Zr 8,97 % wt. Al

La aleación Zr 8,97 % wt. Al fue analizada de una manera análoga a la aleación Zr 8,6 % wt. Al. Esta aleación tiene una composición en aluminio ligeramente mayor que la composición nominal del compuesto intermetálico Zr_3Al ; según los experimentos de DRX realizados en esta tesis la principal diferencia entre ambas muestras consiste en que, la de mayor composición en Al, contiene una fracción significativamente menor de fase α (7 % contra 31 %), y una fracción mayor de fase Zr_2Al (47,8 % contra 21,8 %). No se encontraron en esta muestra, ni en experimentos de DRX ni por observaciones SEM, indicios de la presencia de la fase Zr_3Al en estado cristalino. Por otro lado, la fase Zr_5Al_3 fue detectada por DRX en proporciones ligeramente superiores con respecto a la aleación Zr 8,6 % wt. Al, lo cual se condice cualitativamente con el diagrama de equilibrio de fases y la regla de la palanca para composiciones Zr 8,6 % wt. Al y Zr 8,97 % wt. Al.

En la Figura 3.33 se presentan las micrografías obtenidas por SEM; se pueden estimar los tamaños típicos de los granos de Zr_2Al en comparación con la aleación Zr 8,6 % wt. Al. En este caso la matriz ha sido sobreatacada, se la puede observar más intacta cerca del ex borde de grano β . El sobreataque es debido a la dificultad de encontrar un reactivo y tiempo de ataque que revele por igual todas las fases presentes.

Se analizó un total de trece micrografías; la microestructura típica de la aleación Zr 8,97 % wt. Al que se observa por microscopía óptica luego del pulido mecánico se puede apreciar en la Figura 3.34. La microestructura es más fina que en la aleación Zr 8,6 % wt. Al y los tamaños típicos de los granos de Zr_2Al son menores. Sin embargo, de la misma manera que la aleación Zr 8,6 % wt. Al, presenta una gran heterogeneidad en su morfología luego de solidificar. Los resultados de las fracciones de fase obtenidos se pueden observar en la Tabla 3.22. En este caso se puede asociar el área azul a la fase α y a la fase amorfa. Es importante mencionar nuevamente que revelar la microestructura para todas las fases presentes en este sistema es considerablemente complicado no solo con pulido mecánico, sino también, con ataque químico. Ambler y Schulson [54] estudiaron el revelado de la microestructura para aleaciones Zr-Al con matriz de Zr_3Al , mencionando que para microestructuras en donde los granos de Zr_2Al son menores que $10\ \mu m$ la cuantificación de fase en volumen mediante Quantimet, incluso con anodizado a color, resulta complicada, no logrando en esos casos buen contraste entre las fases Zr_5Al_3 y Zr_2Al . Observando las micrografías de SEM queda claro que estamos en un caso en donde en general, los granos de Zr_2Al tienen un tamaño menor que $10\ \mu m$.

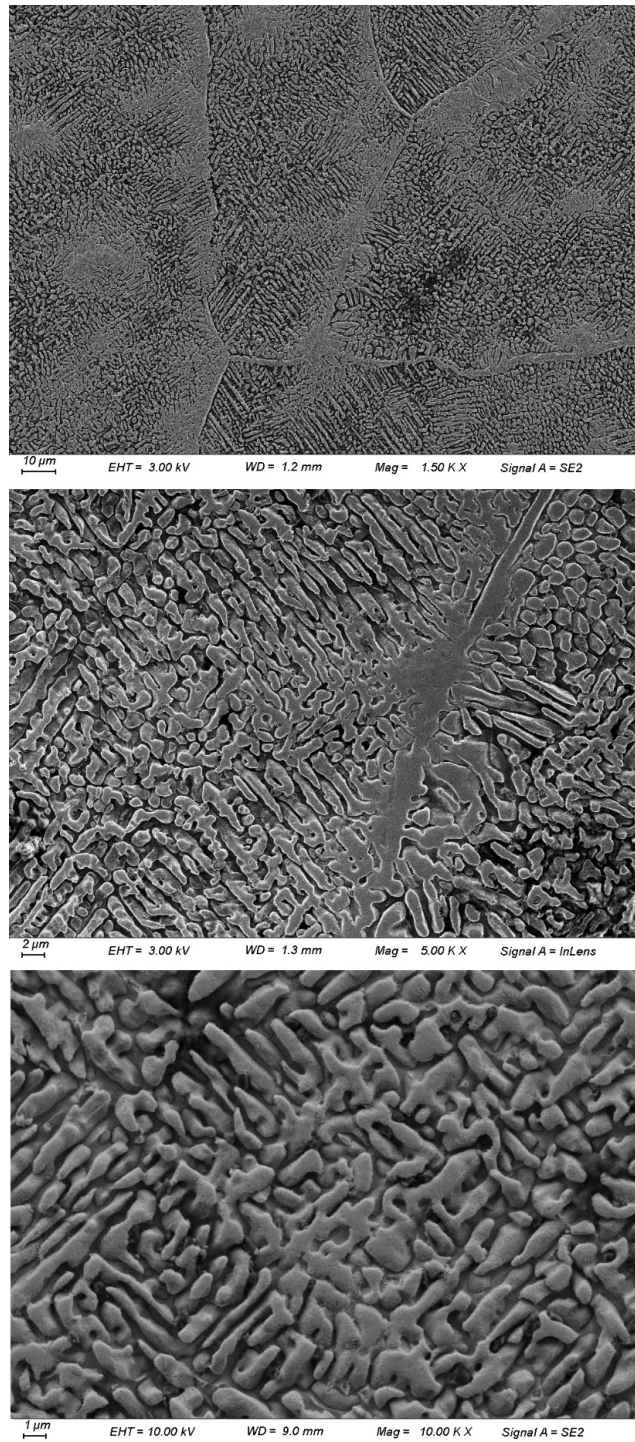


Figura 3.33: Micrografías obtenidas por FEG-SEM en las cuales se aprecia la microestructura de la muestra Zr 8,97 % wt. Al: 1500x, 5000x y 10000x respectivamente.

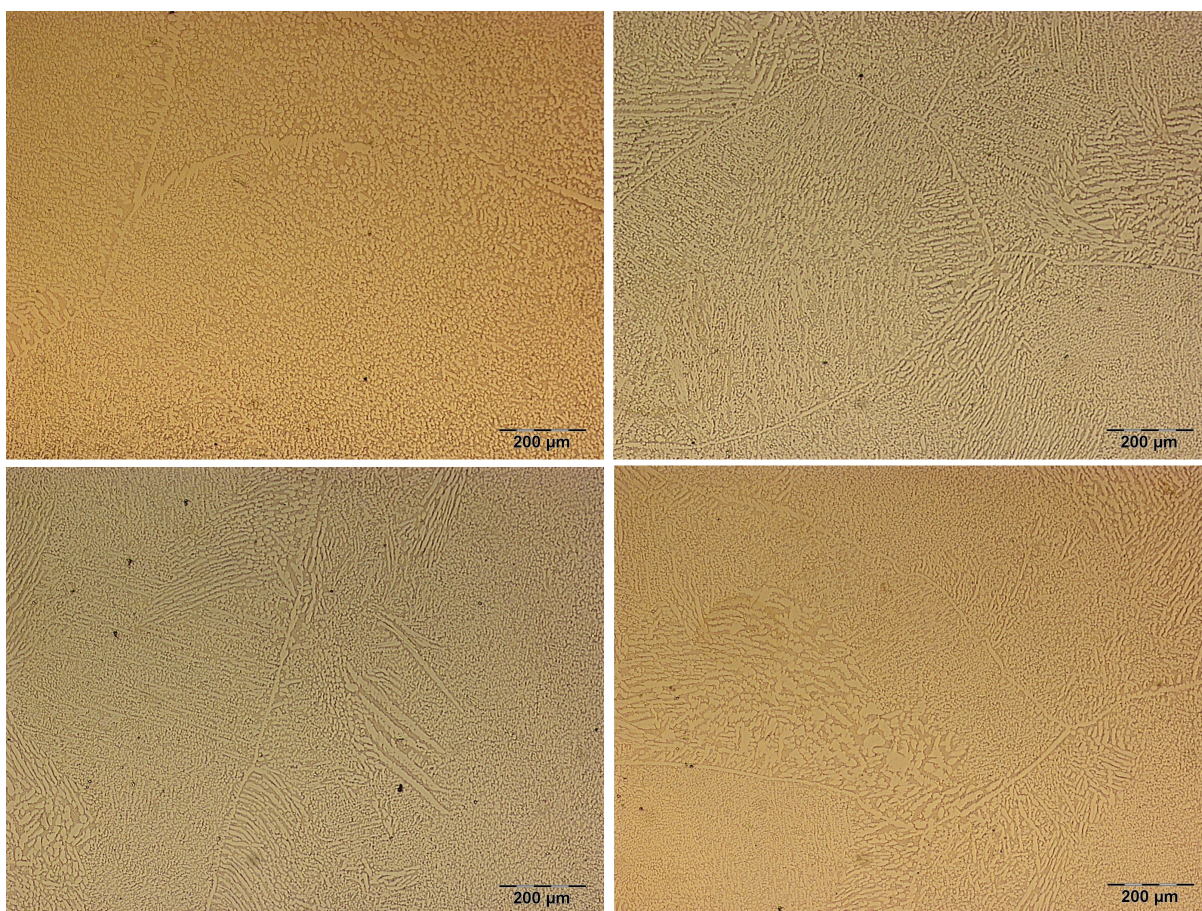


Figura 3.34: Micrografías obtenidas por microscopía óptica luego del pulido mecánico de la superficie de la muestra Zr 8,97 % wt. Al. La magnificación es de 100x.

	Fases		
	Rojo	Verde	Azul
$f_A(\%)$	48 ± 2	23 ± 2	29 ± 1

Tabla 3.22: Fracciones superficiales de área roja, verde y azul, obtenidas a partir de micrografías capturadas con un aumento 100x, aleación Zr 8,97 % wt. Al.

En la Figura 3.35 se observan las microestructuras descompuestas en áreas de diferentes colores (rojo, verde y azul). Recordando las fracciones de fase medidas por DRX: $(7 \pm 1) \%$, $(47,8 \pm 0,5) \%$, $(21,2 \pm 0,5) \%$, $(23,6 \pm 0,5) \%$ para las fases α , Zr_2Al , Zr_3Al^a y Zr_5Al_3 respectivamente, se observa que la fase roja concuerda con la fracción de fase de Zr_2Al ; sin embargo, ésta cantidad debería ser parecida a la suma de Zr_2Al y Zr_5Al_3 ($\approx 71,4 \%$). La fase azul tiene un área de $(29 \pm 1) \%$, la cual representa la matriz, es decir, las fases α y Zr_3Al^a y concuerda muy bien con los resultados obtenidos por DRX, $(28 \pm 1) \%$. El área verde representa las áreas de los bordes de granos de Zr_2Al como también zonas en la matriz que comparten la misma intensidad de pixel en la escala de grises. Es posible que este intervalo sea ligeramente más acotado en favor de la región roja, ya que muchas veces representa su borde. Sin embargo, establecer un criterio válido para todas las micrografías para determinar un intervalo en este caso, en el que las modas están muy cercanas, es dificultoso. Parte de esta dificultad corresponde a lo mencionado por Ambler y Schulson [54] sobre la imposibilidad de generar suficiente contraste entre las fases Zr_2Al y Zr_5Al_3 . Se puede suponer que la suma del área roja y el área verde corresponde a las fases Zr_2Al y Zr_5Al_3 , éstas dan un total de $(71 \pm 4) \%$. Como algunas zonas de pixeles coloreados con verde no se condicen con las regiones en donde crecieron Zr_2Al y Zr_5Al_3 , este resultado está ligeramente sobreestimado y por otro lado, la región de la matriz está ligeramente subestimada por la misma razón.

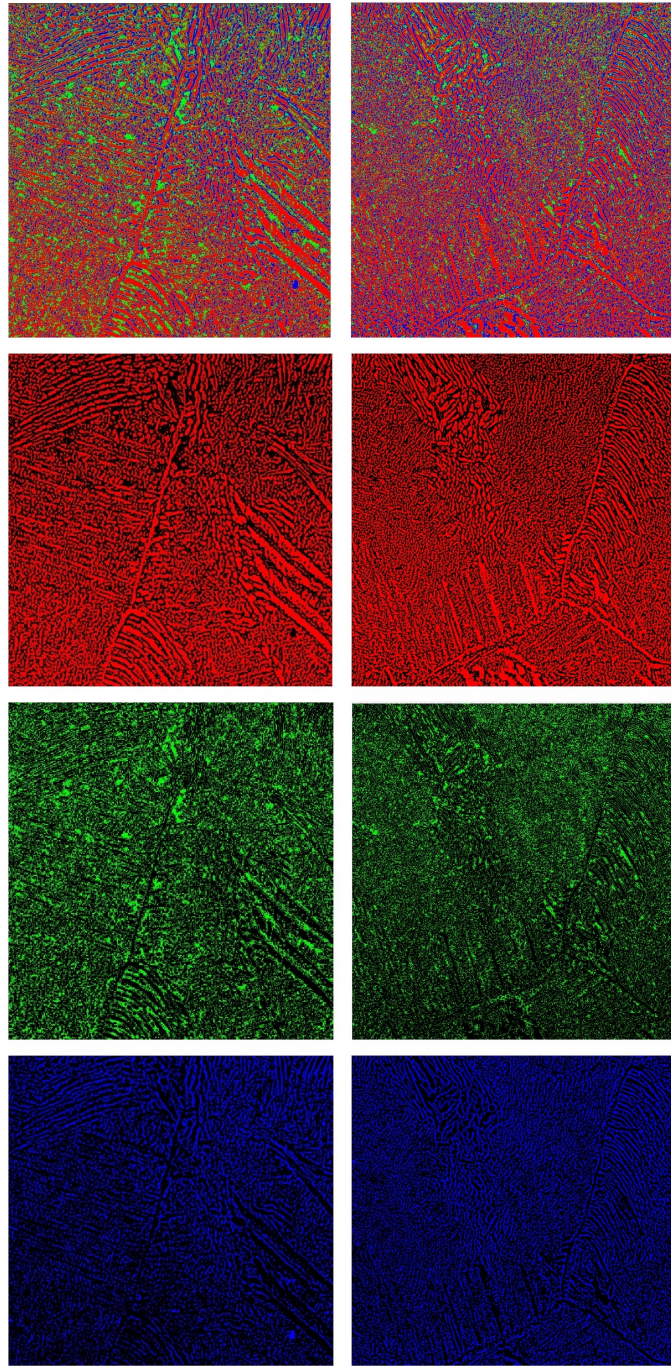


Figura 3.35: Cuantificación de fracciones areales a partir de micrografías ópticas de la aleación Zr 8,97% wt. Al obtenidas mediante el pulido mecánico, sin ataque, con una magnificación de 100x. En rojo, verde y azul distintos intervalos del píxeles representativos de una fase o un conjunto de fases.

3.3.4. Zr 8,97 % wt. Al- TT a 1050 °C durante 137 horas

Esta muestra, como se mencionó, presentaba una superficie relativamente menor que el resto, por lo que tuvo que ser sometida a un experimento de DRX en la modalidad de microdifracción. Por el mismo motivo, la cantidad de micrografías en condiciones que pudieron obtenerse de la muestra es menor que en el resto ($N = 12$ en este caso). Sin embargo, contaba con la ventaja de tener granos de Zr_2Al crecidos por el tratamiento térmico. Dado que en los estudios de DRX y microscopía no se detectaron otras fases más que α y Zr_2Al , el análisis de imagen es considerablemente más simple. En la Figura 3.36 se presentan dos micrografías obtenidas de la aleación Zr 8,97 % wt. Al tratada térmicamente durante 137 horas a 1050 °C (≈ 1323 K); se observan las áreas correspondientes a las fases α y Zr_2Al , luego del proceso de binarización. En la Tabla 3.3.4 pueden consultarse los resultados de la medición de áreas para esta muestra. Se observa un muy buen acuerdo con los resultados obtenidos por DRX, que sugieren una fracción de fase $(58,7 \pm 0,6) \%$ para la fase α -Zr y $(41,3 \pm 0,6) \%$ para la fase Zr_2Al . Además se observa una buena concordancia entre las zonas en donde se espera ver cada una de las fases en la micrografía, respecto a las imágenes obtenidas luego del proceso de binarización. Se puede agregar que estos resultados tienen una incertidumbre relativa del orden del 1 %.

Los resultados de DRX y análisis de imagen en este caso se consideran consistentes; esto, al igual que en el caso de la aleación Zr-Nb, refuerza la exactitud del método adoptado para medir fracciones de fase y su precisión para sistemas de dos fases, en la región rica en Zr de aleaciones Zr-Al y Zr-Nb.

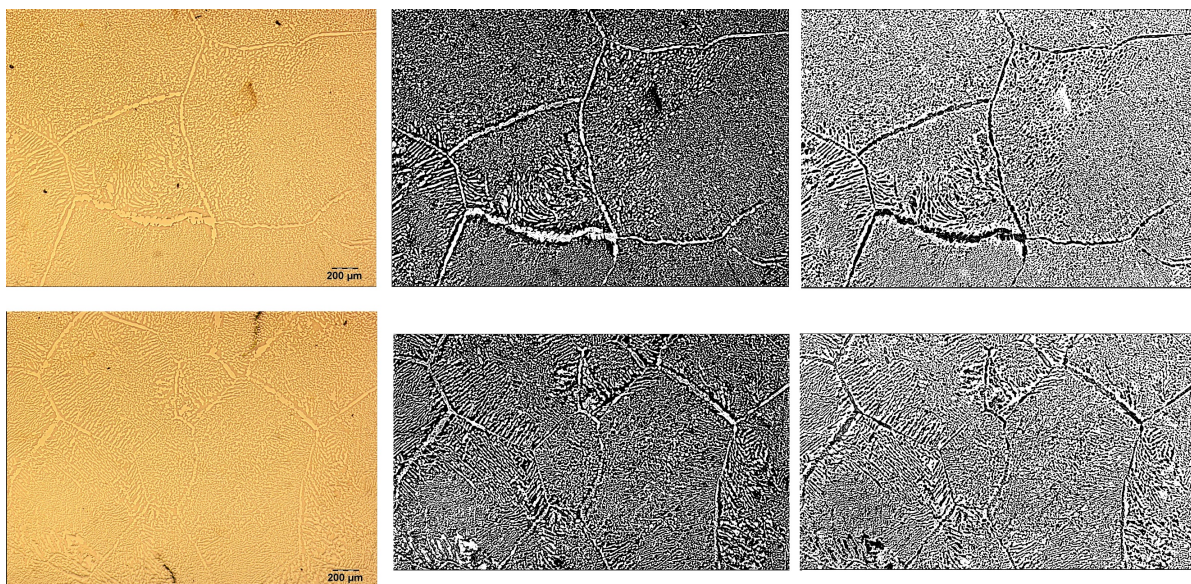


Figura 3.36: Micrografías obtenidas por microscopía óptica de la aleación Zr 8,97 % wt. Al tratada térmicamente durante 137 horas a 1050 °C; se observan fisuras en la muestra. La segunda micrografía de cada fila muestra en color blanco el área de la fase Zr_2Al y la tercer micrografía muestra en color blanco el área de la fase $\alpha-Zr$.

Fases		
	α	Zr_2Al
$f_A(\%)$	60 ± 1	40 ± 1
$\frac{f_A}{\Delta f_A} \times 100$	1,7	2,5

Tabla 3.23: Fracciones areales medidas para las fases α - Zr y Zr_2Al en la aleación Zr 8,97 % wt. Al tratada térmicamente durante 137 horas a 1050 °C mediante análisis de imagen. La cantidad $(f_A/\Delta f_A) \times 100$ es la incertidumbre relativa de la fracción de área expresada en porcentaje.

3.3.5. Zr 8,6 % wt. Al - TT

Esta muestra se tomó del mismo recorte de material que la muestra Zr 8,6 % wt. Al pero fue tratada térmicamente a 900 K durante un tiempo aproximado de una hora. Como se demostró en la sección de resultados de DSC (Tabla 3.16), calentando suficientemente lento a una temperatura de 900 K deberían ocurrir dos transformaciones o reacciones en la muestra en equilibrio metaestable. La primera de ellas, a la temperatura de (728 ± 4) K aproximadamente, consiste en la cristalización de la fase amorfa Zr_3Al^a . Si bien las micrografías no constituyen evidencia suficiente para demostrar en qué regiones se localiza esta fase, se puede sugerir que se encuentra en la matriz o próxima a la fase Zr_2Al . Las micrografías tomadas por SEM sugieren que luego de este tratamiento térmico la reacción de cristalización de la fase Zr_3Al^a

efectivamente sucede: luego del tratamiento térmico se advierte la presencia de un anillo no uniforme de fase Zr_3Al que rodea la fase Zr_2Al , dicha fase podría haber estado allí previamente en estado de Zr_3Al^α como producto del proceso de solidificación. La composición de este anillo fue medida mediante la técnica EDX, dando por resultado 73 % at. Zr y 27 % at. Al, ligeramente diferente al Zr_3Al . Es interesante notar que en la medición por EDX en el anillo que rodea el grano de Zr_2Al (círculo color negro), se detectó una señal de rayos X $FeK\alpha$; esta señal puede explicarse según lo descrito por Schulson [55], en su trabajo de 1977, al producirse la segregación de Fe al borde de grano de Zr_2Al durante la transformación peritectoide $\beta + Zr_2Al \leftrightarrow Zr_3Al$; la segregación estabiliza el tamaño de grano de la fase Zr_2Al . Además, describe la transformación como un proceso de nucleación y crecimiento térmicamente activado, en donde la nucleación ocurre heterogéneamente en la interfase entre la matriz β -Zr(Al) transformada y los precipitados de Zr_2Al . El crecimiento ocurre por la migración controlada por difusión de largo alcance en direcciones opuestas de los límites de interfase Zr/ Zr_3Al y Zr_2Al / Zr_3Al . La cinética de transformación que menciona Schulson estima tiempos de recocido de 8 horas a 1160 K para transformar el 90 % de lingotes de entre 50 y 200 kg de grado comercial. Además menciona la necesidad de bajar el contenido de impurezas de Fe por debajo de 600 ppm para poder lograr una transformación completa, ya que de lo contrario, éste se aloja en las interfases Zr/ Zr_3Al y Zr_2Al / Zr_3Al estabilizando una región trifásica con el Fe.

En la Figura 3.37 (a) se exhibe una micrografía obtenida por SEM de la microestructura de la aleación Zr 8,6 % wt. Al tratada térmicamente; en la imagen (b) la misma micrografía aplicándole el filtro Enhance Local Contrast (CLAHE) incluido en ImageJ. Este filtro utiliza varios parámetros para mejorar el contraste local. En este caso se utilizaron valores blocksize 30, histogram bins 256 y maxslope 3. Se puede observar que las áreas relativas no cambian significativamente pero se logra mejorar el contraste entre los pixeles; esto facilita la identificación de los intervalos de pixeles en la escala de grises $[x_{fi}^{min}, x_{fi}^{max}]$. En (c) se presentan los espectros de dispersión de rayos X de cada una de las regiones delimitadas por los círculos rojo, negro y azul en la imagen (b), estas, muestran composiciones cercanas a Zr_2Al , Zr_3Al y α . En la Figura 3.38 se observa la micrografía una vez procesada, primero con un filtro que promedia los 3 pixeles circundantes y luego con el filtro CLAHE usando los parámetros mencionados. Las fracciones medidas en este caso se muestran en la Tabla 3.3.5. El área roja sugiere un porcentaje de $\approx 42\%$, ello discrepa con los resultados de DRX (ver 3.9) para la fase Zr_2Al , que supone un total de $\approx 59\%$. La suma de las áreas verde y roja es $\approx 62\%$, mientras que el área azul es $\approx 38\%$. Los resultados de DRX estiman que el total para las fases Zr_5Al_3 , Zr_2Al y Zr_3Al (áreas roja y verde sumadas) sería $\approx (71 \pm 1)\%$. Para la matriz, por otro lado, el área estimativa es color azul y resulta un total de $\approx 38\%$, mientras que los experimentos de DRX dan una fracción de $(29 \pm 7)\%$.

La comparación de fracciones de fase por DRX y a partir de análisis de la imagen obtenida por SEM presenta cierta inconsistencia, esto puede ser debido a que se realizó sobre una sola micrografía, no logra representar el total de la muestra cuya heterogeneidad no garantiza que estos resultados sean más que locales. Por otro lado, logra evidenciar la reacción de cristalización de la fase Zr_3Al .

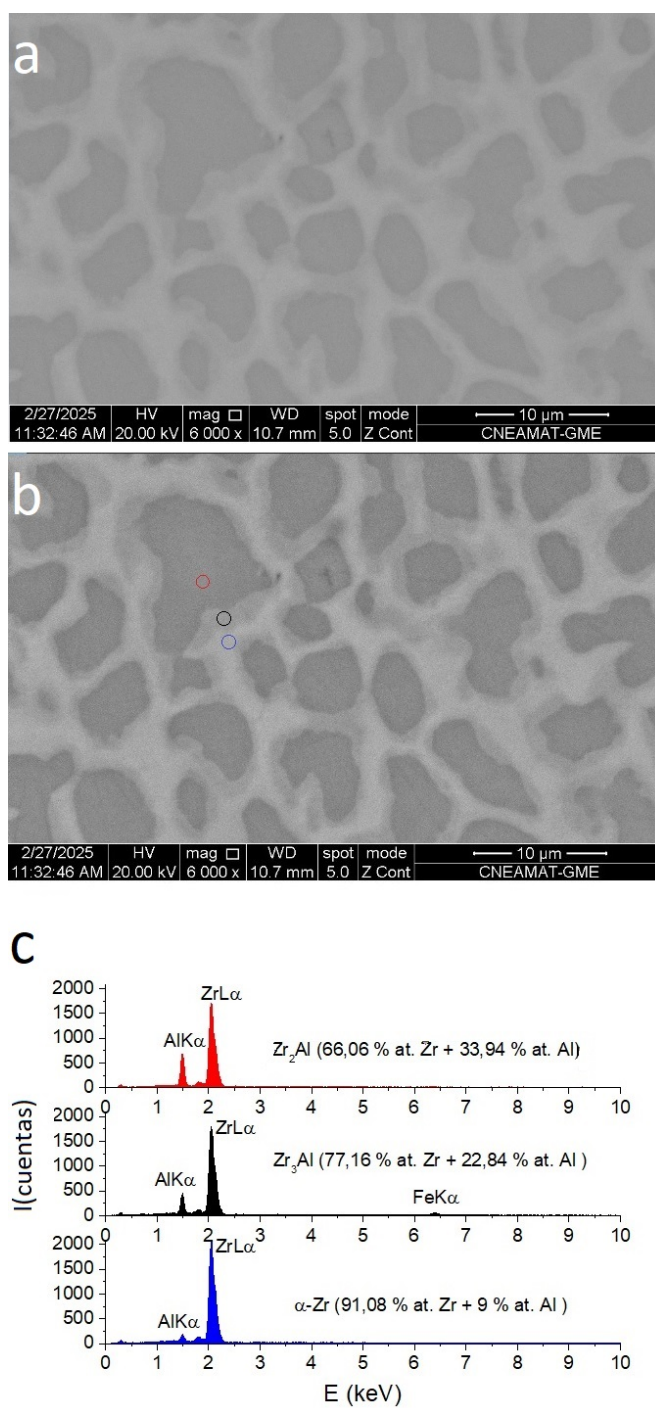


Figura 3.37: a: Micrografía obtenida por SEM en el modo de contraste por número atómico. b: La misma micrografía una vez aplicado un filtro de contraste local para tratar la imagen. c: Espectros de dispersión de rayos X en la región de impacto del haz marcada con círculos negro, rojo y azul.

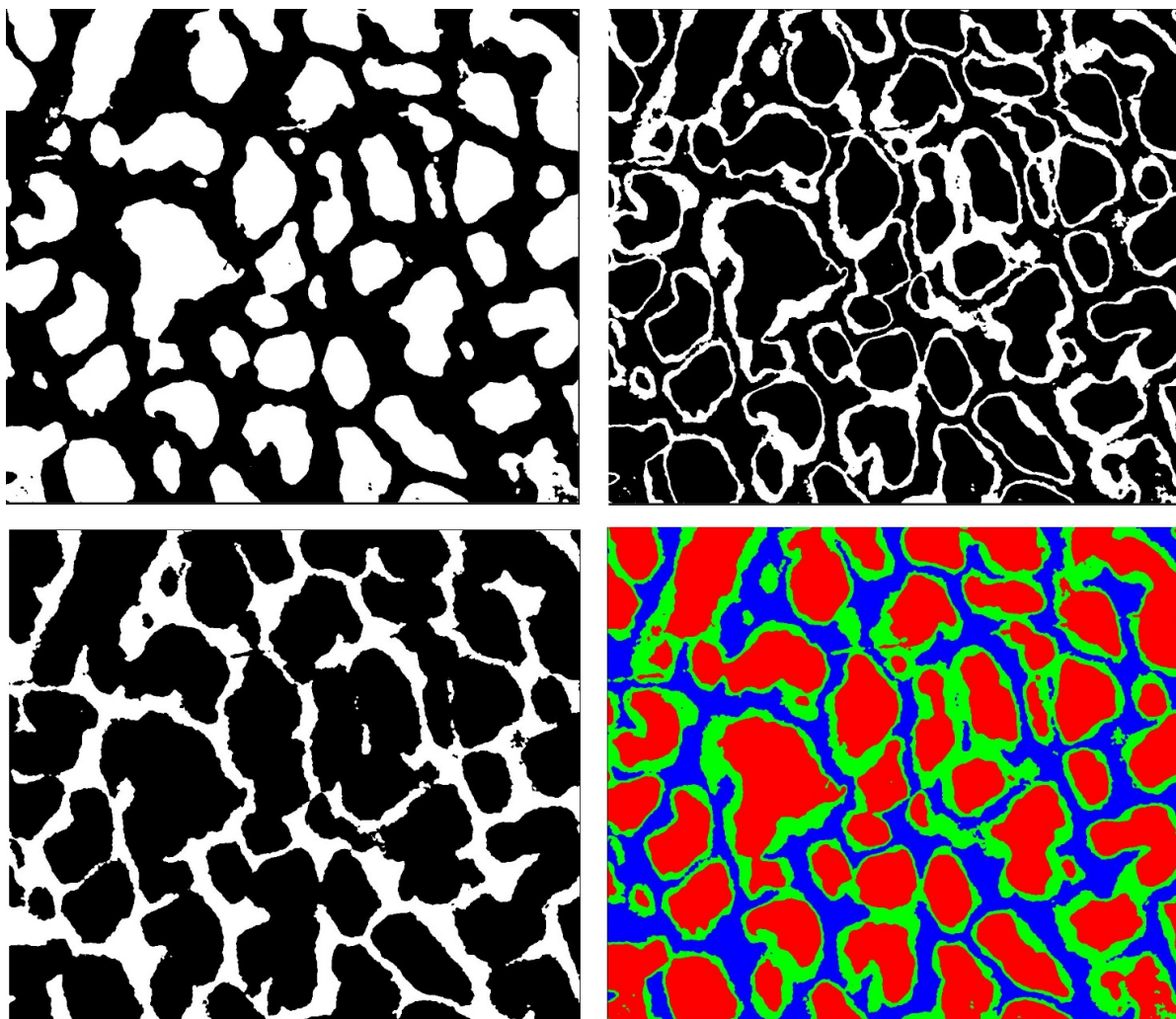


Figura 3.38: Las áreas blancas en cada micrografía corresponden a distintos intervalos $[x_{fi}^{min}, x_{fi}^{max}]$. La imagen en color corresponde a la reconstrucción de la micrografía con las áreas seleccionadas en cada intervalo en rojo, verde y azul respectivamente.

Fases			
	Rojo	Verde	Azul
$f_A(\%)$	42,45	19,59	37,96

Tabla 3.24: Fracciones areales medidas para las áreas roja, verde y azul en la aleación Zr 8,6 % wt. Al luego del TT, mediante análisis de imagen con una micrografía obtenida por SEM.

Se analizó un total de catorce micrografías tomadas por microscopía óptica, generando primero condiciones de contraste similares a las analizadas en muestras anteriores. Luego sobre cada micrografía se analizaron las tendencias modales representativas de cada fase para establecer los intervalos $[x_{fi}^{min}, x_{fi}^{max}]$ correspondientes y estudiar los porcentajes areales. En la Figura 3.39 se exhiben dos micrografías procesadas para medir las fracciones areales coloreadas con rojo, verde y azul, sobre la base del análisis de las tendencias modales observadas en sus histogramas de grises. En la Tabla 3.3.5 se observan los resultados obtenidos; para el área coloreada con rojo sumada al área coloreada de verde se mide por microscopía óptica un porcentaje areal de $(67 \pm 6) \%$. Este resultado es próximo al obtenido por DRX para las fases Zr_5Al_3 , Zr_2Al y Zr_3Al , esto es, $(71 \pm 1) \%$. La fase azul tiene un porcentaje areal de $(33 \pm 1) \%$ y corresponde a la matriz $(\alpha \text{ Zr} + Zr_3Al^a)$, cuya fracción de fase según los resultados obtenidos por DRX resulta $(29 \pm 7) \%$. Si se toma en cuenta la incertidumbre asociada a las fracciones de fase $\alpha\text{-Zr}$ y Zr_3Al^a en los experimentos de DRX, los resultados coinciden.

La fracción de área roja sumada al área verde y la fracción de área azul resultan similares a los resultados de DRX, tanto si se comparan mediante una primera estimación con micrografías obtenidas por SEM (62 % y 38 %) como si se lo hace con micrografías obtenidas por microscopía óptica (67 % y 33 %); la fracción de fase roja y la fracción de fase verde correspondientes al intervalo de pixeles más brillantes e intermedios, respectivamente, varían significativamente.

Fases			
	Rojo	Verde	Azul
$f_A(\%)$ (%)	24 ± 3	43 ± 3	33 ± 1

Tabla 3.25: Fracciones areales medidas para las áreas roja, verde y azul en la aleación Zr 8,6 % wt. Al luego del TT mediante análisis de imagen con una micrografía obtenida por SEM.

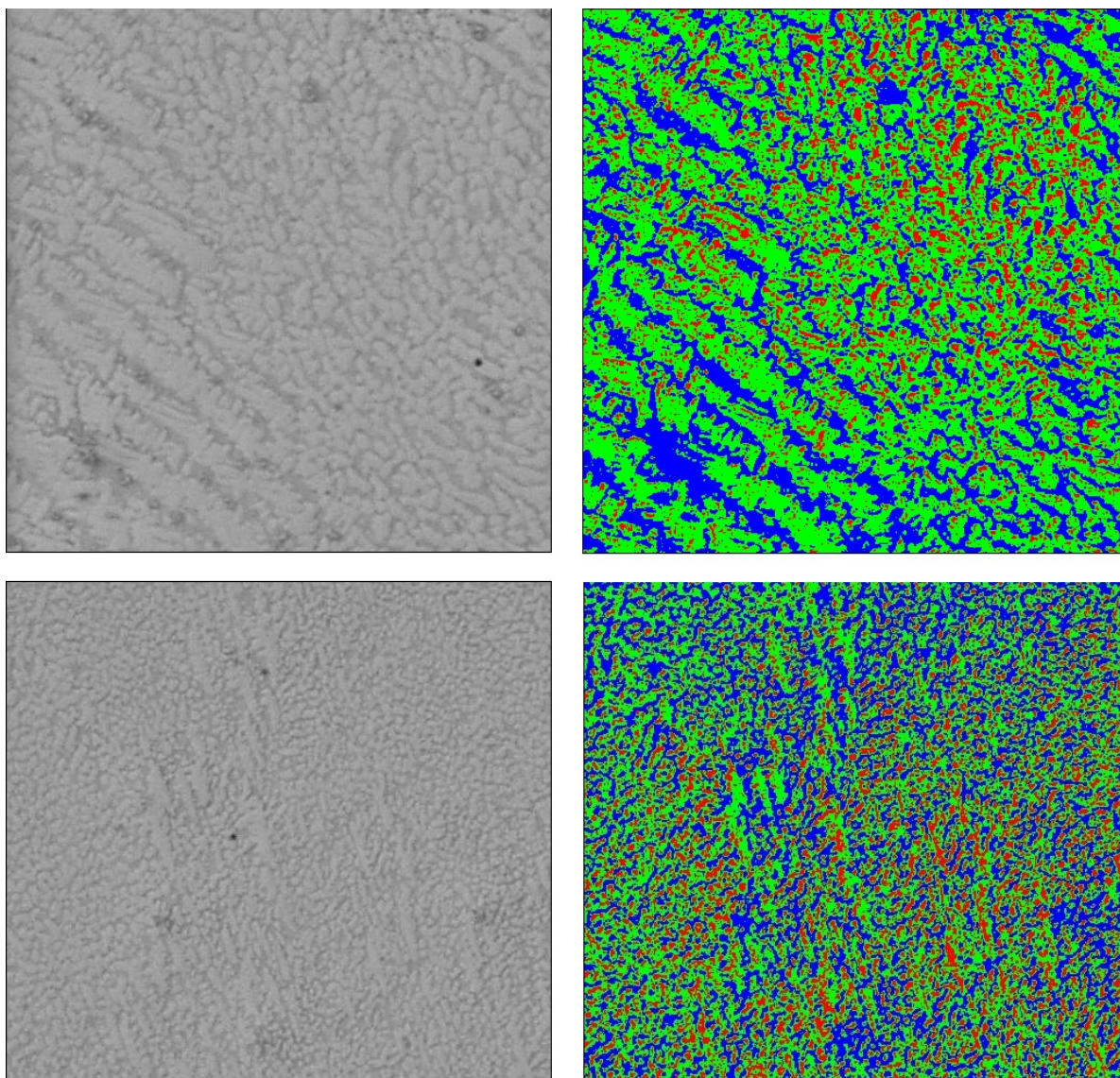


Figura 3.39: A la izquierda se muestran dos micrografías ópticas obtenidas para la aleación Zr 8,6 % wt. Al luego del TT, con una magnificación de 100x, a la derecha se observan las micrografías luego del proceso de cuantificación. La superficie de la muestra fue pulida mecánicamente, sin ataque.

3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

Debido a lo expuesto en las secciones anteriores, durante el desarrollo de esta tesis se consideró de primordial importancia estudiar en detalle y con todas las técnicas posibles la presencia de la fase amorfa metaestable encontrada en las aleaciones Zr-Al de grado comercial; la misma está presente tanto en la aleación de composición Zr 8,6 % wt. Al como en la de composición Zr 8,97 % wt. Al. Esto es independiente de la firma que produjo la muestra e independiente de cambios pequeños en la composición global del producto solidificado: en ambos se halló una fracción en volumen, significativa, de la fase Zr_3Al^a .

Para una caracterización más detallada, y por falta de tiempo disponible, se decidió observar la aleación 8,97 % wt. Al mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión. Se decidió estudiar esta muestra ya que los estudios de DRX no revelaron la presencia de la fase cristalina Zr_3Al , por lo que en principio, podía simplificar su estudio respecto de la aleación 8,6 % wt. Al por ser una muestra con menos fases. En la sección 2.3 se explican los principios básicos de la técnica TEM.

Gracias a los estudios realizados por Tappin y col. [33], se sabe que ciertas aleaciones base Zr tienden a absorber hidrógeno durante el proceso de disolución anódica al momento de realizar la etapa de pulido electroquímico. Tappin encontró que la absorción de hidrógeno por parte de la muestra delgada va acompañada de un gran incremento en la tensión del cristal adyacente a la superficie, induciendo un estado de tensión biaxial; esto genera un perfil periódico de picos y valles que puede observarse por TEM cuya longitud de onda es del orden de 100 nm. Esta absorción de hidrógeno induce generalmente transformaciones cristalino-amorfo en estructuras como Zr_3Al a altas temperaturas (de hasta 500 °C). Además mostró que mediante la disolución anódica con una solución compuesta por un 95 % de etanol y un 5 % de ácido perclórico a temperaturas suficientemente bajas, a saber, menores o iguales a -50 °C no se detecta Zr_3Al^a inducido por la absorción de H durante este proceso. A temperaturas mayores se forma preferencialmente Zr_3Al^a en la región más delgada del espécimen y en los bordes de grano.

Los diagramas de difracción que observa Tappin se forman con contribuciones de una reflexión de superred y el anillo difuso correspondiente a la difracción del sólido amorfo, y este patrón de difracción es observado a lo largo de toda la superficie de la muestra en algunos casos, junto con una fase moteada indicando la presencia de una capa amorfa en la superficie. La estructura de picos y valles periódica, característica de la amorfización durante el anodizado, se convierte en una región de islas cristalinas aisladas y embebidas en una matriz amorfa conforme se acerca al borde de playa. Es decir, debido a la difusividad del H en Zr-Al, el espesor de la fase Zr_3Al^a es igual al espesor de la lámina cerca del borde de playa.

Al ser el objetivo primordial de esta etapa experimental la identificación de Zr_3Al^a mediante TEM, se prepararon diversas muestras a diferentes temperaturas teniendo en cuenta los trabajos de Tappin y Meng. Sin embargo, la primera muestra observada por TEM en este trabajo de la aleación Zr 8,97 % wt. Al fue preparada a una temperatura de -33 °C debido al desconocimiento del impacto de la temperatura del reactivo al momento de haberla preparado; se reporta lo observado en dicha muestra ya que, de todas maneras, enriquece la discusión sobre la presencia de la fase Zr_3Al^a en dicha aleación aunque la información obtenida no sea concluyente. Las dos muestras posteriores que pudieron observarse fueron preparadas a temperaturas aproximadas de -50 °C.

3.4.1. Zr 8,97 % wt. Al preparada a -33 °C

En la Figura 3.40 (a) se muestra la microestructura observada por TEM de la aleación Zr 8,97 % wt. Al cerca del borde de playa. Se observa, en campo claro, la fase α -Zr y se observan zonas en donde el reactivo perforó la lámina, la fase α -Zr es verificada por su diagrama de difracción en la Figura (b). En la Figura 3.41 (a), por otro lado, se observa en campo claro, un grano de Zr_2Al ; en el grano vecino se observan partículas o fases precipitadas señaladas con flechas rojas. En la Figura 3.41 (b) se puede apreciar el patrón de difracción de electrones sobre el eje de zona $[2\bar{1}10]$ correspondiente a la fase Zr_2Al .

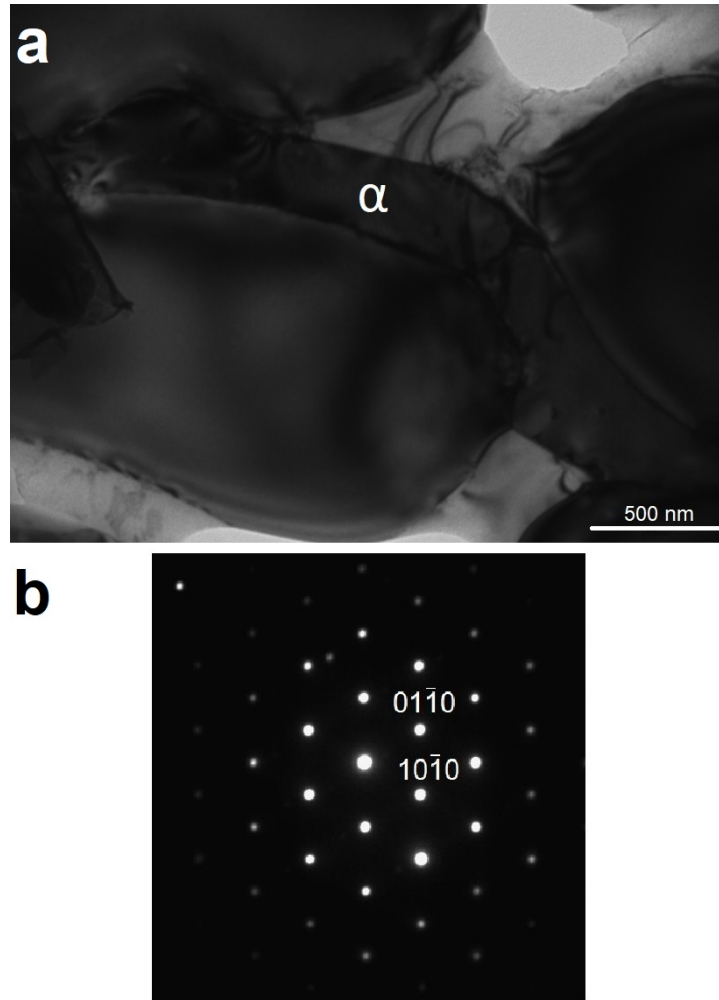


Figura 3.40: a: Se observa en la micrografía una franja oscura correspondiente a la fase α -Zr. b: Se observa el patrón de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[0001]$.

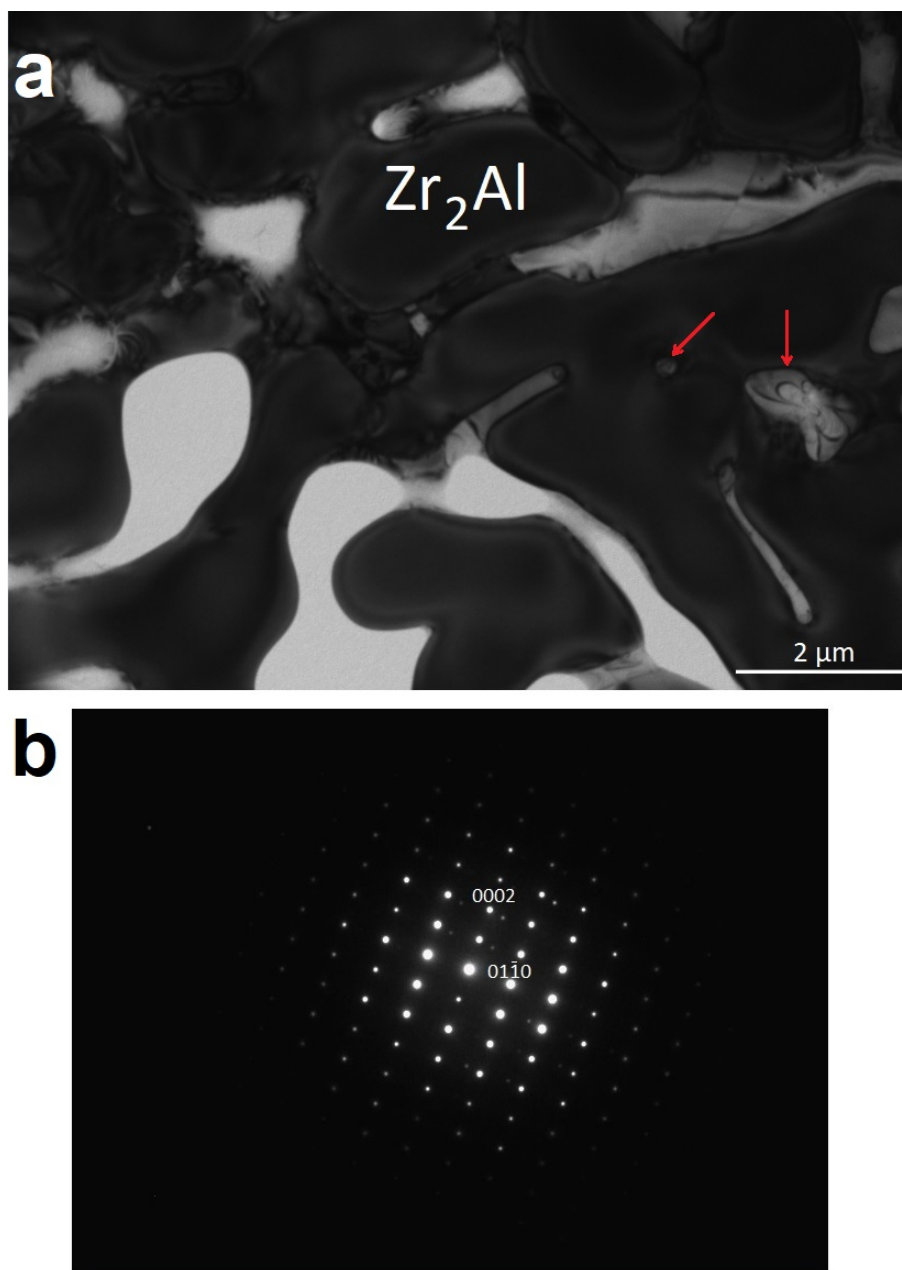


Figura 3.41: a: Se observa un grano de Zr_2Al y precipitados en el grano vecino. b: Patrón de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

En la Figura 3.42 (a) se observa una imagen de campo claro de lo que puede ser un exborde de grano β -Zr, en donde posteriormente creció Zr_2Al ; (b) diagrama de difracción que indexa correctamente con Zr_2Al de la Figura (a): se señala con un círculo rojo el nodo que se utilizó para obtener la imagen de campo oscuro (c). En el borde de grano de la fase Zr_2Al (d) se advierte otra fase, la cual es señalada con flechas rojas; seleccionando esa fase con la apertura de difracción se obtiene el diagrama que se puede apreciar en (e). Se observa en el patrón de difracción correspondiente a dicha fase un anillo difuso con algunos nodos en su interior, rodeando al haz transmitido del diagrama. La Figura (f) es un campo oscuro obtenido para esa fase colocando la apertura de difracción en alguna zona del anillo difuso más intenso. Algunas franjas de la fase amorfa están en condición de difracción, éstas forman ángulos casi perpendiculares al BG y recuerdan a las micrografías obtenidas por TEM en el trabajo de Meng y col. [34], quien describe su microestructura como tipo Widmanstätten.

El patrón de difracción que se presenta en la Figura 3.42 (e) contiene información acerca de la distancia interplanar de la red real en el espacio de la red recíproca. Para una red cúbica FCC, como es el caso de la red Zr_3Al , el parámetro de red a está relacionado con la distancia interplanar por la ecuación

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (3.7)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 2.15, 2.16 y 3.7 se puede indexar el patrón de difracción de electrones que proviene de una fase amorfa como el Zr_3Al^a (anillos difusos) utilizando el software JEMS [40].

Un procedimiento alternativo, pero que supone los mismos principios consiste en, una vez hecha la calibración con un patrón de Au, medir el radio del anillo del patrón de difracción de electrones R_a utilizando el software ImageJ. En este caso se miden los perfiles de intensidad de píxeles grises, en un radio constante desde el centro del haz transmitido, abarcando una distancia en la red recíproca mayor a la de los anillos difusos concéntricos. Es importante medir este perfil de intensidad en varias direcciones diferentes que no atraviesen, en este caso, nodos de la red recíproca de fases cristalinas que puedan estar superpuestos al patrón correspondiente a la fase amorfa.

De esta manera, se obtuvo el perfil de intensidad normalizada $I_n(r)$ de distribución de píxeles grises, a una distancia r alrededor del origen (haz transmitido) sobre un promedio de ocho mediciones de R_a . De la misma manera se midió el radio sobre la imagen pero aplicando un filtro CLAHE -que mejora el contraste- sobre un total de nueve mediciones. En la Figura 3.43 se comparan cualitativamente los perfiles de intensidad de píxeles grises obtenidos con un perfil 3D de intensidad de difracción de electrones por sólidos amorfos (a) realizado por Williams y Carter [32] sobre la base del trabajo de McBride y Cockayne [56]. La Figura (b) es un gráfico de distribución de intensidades del diagrama de difracción de la Figura 3.44 (c), se eligió este diagrama ya que al presentar menos intensidad en los nodos cristalinos se aprecia mejor su comportamiento funcional. La Figura 3.43 (c) muestra el perfil $I_n(r)$ obtenido para el anillo difuso del PD de la Figura 3.42 (e), en donde se observa cualitativamente la similitud con la intensidad teórica difractada por un amorfo como el que se muestra en la Figura (a); por último, en la Figura (d), se observa cómo se modifica este perfil de distribución de intensidades al aplicar el filtro de contraste CLAHE para mejorar la calidad del patrón de difracción. No sólo se modifica el parámetro de red asociado sino que también se modifica la intensidad $I_n(R_a)$ difractada, pasando de un valor aproximado de 0,4 a 0,54. La distancia r para la

cual la intensidad difractada es mayor se asoció a la reflexión dada por la familia de planos $(hkl) = (111)$, cuya distancia interplanar es 2,52 Å, considerando la estructura cristalina FCC cúbica del Zr_3Al con parámetro de red aproximado $a = 4,379$ Å. La razón es que para una red FCC, esta familia de planos es la que produce el halo más intenso de difracción, como también menciona Howe en su trabajo [57] con Zr_3Al^a amorfizado mediante bombardeo iónico. Howe también señala que el patrón de difracción de dicha fase amorfizada consiste en un anillo difuso interno de mayor intensidad cuyo radio medio corresponde a la distancia interplanar 2,52 Å, asociado a la difracción por el plano (111) el cual es el más densamente empaquetado en la estructura FCC. Por otra parte, Howe observa otros anillos difusos exteriores, menos intensos, que tienen radios medios $(1/d_{hkl})$ asociados a distancias interplanares de 1,49 ; 1,26 y 1,02 Å. En comparación, las distancias interplanares de los planos (220), (222) y (331) para el Zr_3Al cúbico FCC son 1,54 ; 1,25 y 1,00 Å, respectivamente.

Si se mide el radio medio del anillo difuso interno -más intenso- asociado a la distancia interplanar (111) los parámetros de red obtenidos son $(4,48 \pm 0,02)$ Å, y $(4,63 \pm 0,05)$ Å, respectivamente para la imagen sin filtro y con filtro CLAHE aplicado. Las distancias interplanares medidas a partir del radio del primer anillo difuso son aproximadamente 2,58 Å, y 2,55 Å, respectivamente. Los parámetros de red obtenidos representan una expansión -respecto del valor de referencia $a = 4,379$ Å- de $(2,3 \pm 0,5) \%$ y $(6 \pm 1) \%$.

Si se mide el anillo difuso inmediatamente más externo del perfil de intensidad obtenido $I_n(r)$ - asociado por Howe a la distancia interplanar (220)- las distancias interplanares obtenidas son 1,62 Å, y 1,57 Å, respectivamente. El parámetro de red obtenido en este caso es 4,58 Å y 4,44 Å. Por último, al medir el anillo correspondiente al último máximo local del perfil de intensidad obtenido $I_n(r)$ - distancia interplanar (331) según Howe- se obtienen distancias interplanares con valores 1,08 Å, y 1,03 Å. Los parámetros de red calculados en este caso son 4,69 Å, y 4,49 Å. Esta información se resume en la Tabla 3.4.1. Si bien tanto Meng y col.[34] como Howe y col. [57] mencionan que podría producirse Zr_2Al amorfo, tanto por el proceso de hidruración en el trabajo de Meng como por bombardeo iónico en el trabajo de Howe, se descarta la posibilidad de que sea lo que se observa aquí debido a que Howe menciona que el radio medio del anillo más intenso en el caso del Zr_2Al^a es 2,41 Å, menor a lo que se mide en este trabajo. También se descarta la posibilidad de que la fase $\alpha\text{-Zr}$ haya amorfizado ya que, teniendo en cuenta que es una red hexagonal, tampoco concuerda el radio medio del anillo difuso con la cantidad $1/d_{110}$ para esta fase, esto es, $\approx 3,98$ Å.

Al indexar el mismo patrón de difracción en el software JEMS se observa que el anillo queda correctamente descrito para una de longitud de cámara $L = 1323$ mm, un voltaje de aceleración de 160 kV y un parámetro de red $a = 4,7$ Å, para el Zr_3Al^a ; éste es el valor obtenido en los experimentos de DRX sobre la aleación Zr 8,97 % Al. Es similar, también, al obtenido mediante el tratamiento de la imagen con el filtro CLAHE.

Se estudió, también, la zona de la microestructura correspondiente al BG de la fase Zr_2Al , localizado cerca del borde de playa, encontrándose como se muestra en la Figura 3.44 (a) una fase que sugiere ser Zr_3Al^a en el borde de grano. En (b) se observa el campo oscuro tomado de una región del anillo difuso más intenso de difracción, el campo oscuro muestra difracción en la zona del BG. El diagrama de difracción se muestra en (c). En la Figura (d) se observa el perfil de intensidad normalizado $I_n(r)$. Analizando el patrón de difracción correspondiente al anillo difuso se obtiene un valor para el parámetro de red de $a = (4,49 \pm 0,02)$ Å, para un total de ocho mediciones de perfiles de intensidad, siendo este valor coherente con los

Fase Zr_3Al^a				
	Normal	CLAHE	Howe	Zr_3Al
a (Å)	$4,48 \pm 0,02$	$4,63 \pm 0,05$	-	4,379
$\frac{\Delta a}{a_0}$ (%)	$2,3 \pm 0,5$	6 ± 1	-	0
d_{111} (Å)	$2,59 \pm 0,01$	$2,67 \pm 0,03$	2,52	2,53
d_{220} (Å)	$1,56 \pm 0,08$	$1,57 \pm 0,09$	1,49	1,54
d_{331} (Å)	$1,08 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,02$	1,02	1,00

Tabla 3.26: Parámetro de red de Zr_3Al^a , expansión respecto del valor de referencia y distancias interplanares d_{111} , d_{220} y d_{331} .

resultados obtenidos previamente. El mismo representa una expansión del parámetro de red $\Delta a/a_0(\%) = (2,5 \pm 0,5) \%$.

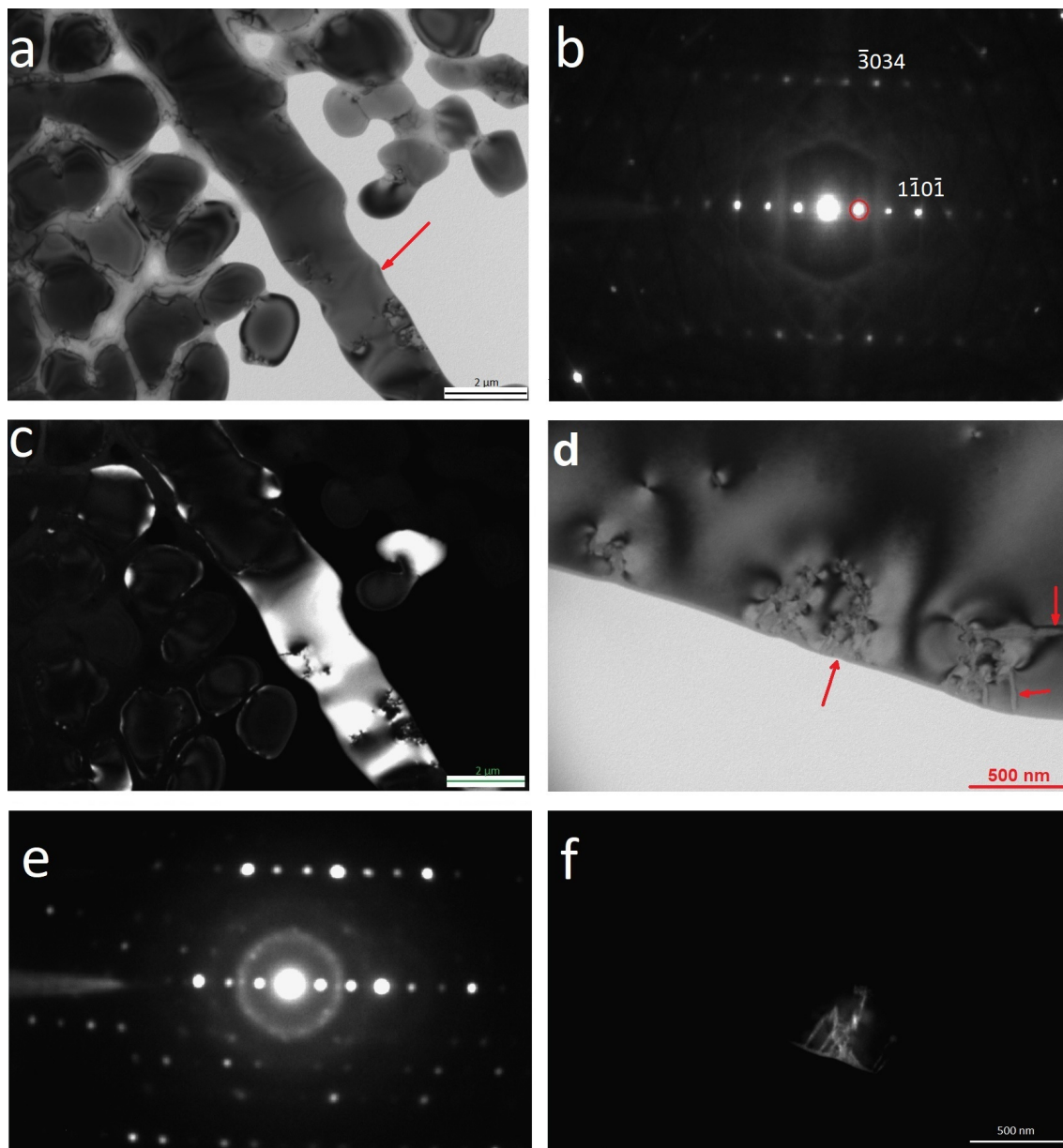


Figura 3.42: a: Micrografía de la aleación Zr 8,97% wt. Al mostrando un grano (ex BG β -Zr) de Zr_2Al cerca del borde de playa, el cual es señalado con una flecha roja. b: Patrón de difracción del Zr_2Al correspondiente al eje de zona $[8\bar{4}49]$. c: Imagen de campo oscuro correspondiente al punto señalado en rojo en b. d: Fase amorfa en el borde del grano, señalada con flechas rojas. e: Patrón de difracción evidenciando contribución a la intensidad por parte de alguna fase cristalina como amorfa. f: Imagen de campo oscuro obtenida a partir del primer anillo de la imagen e.

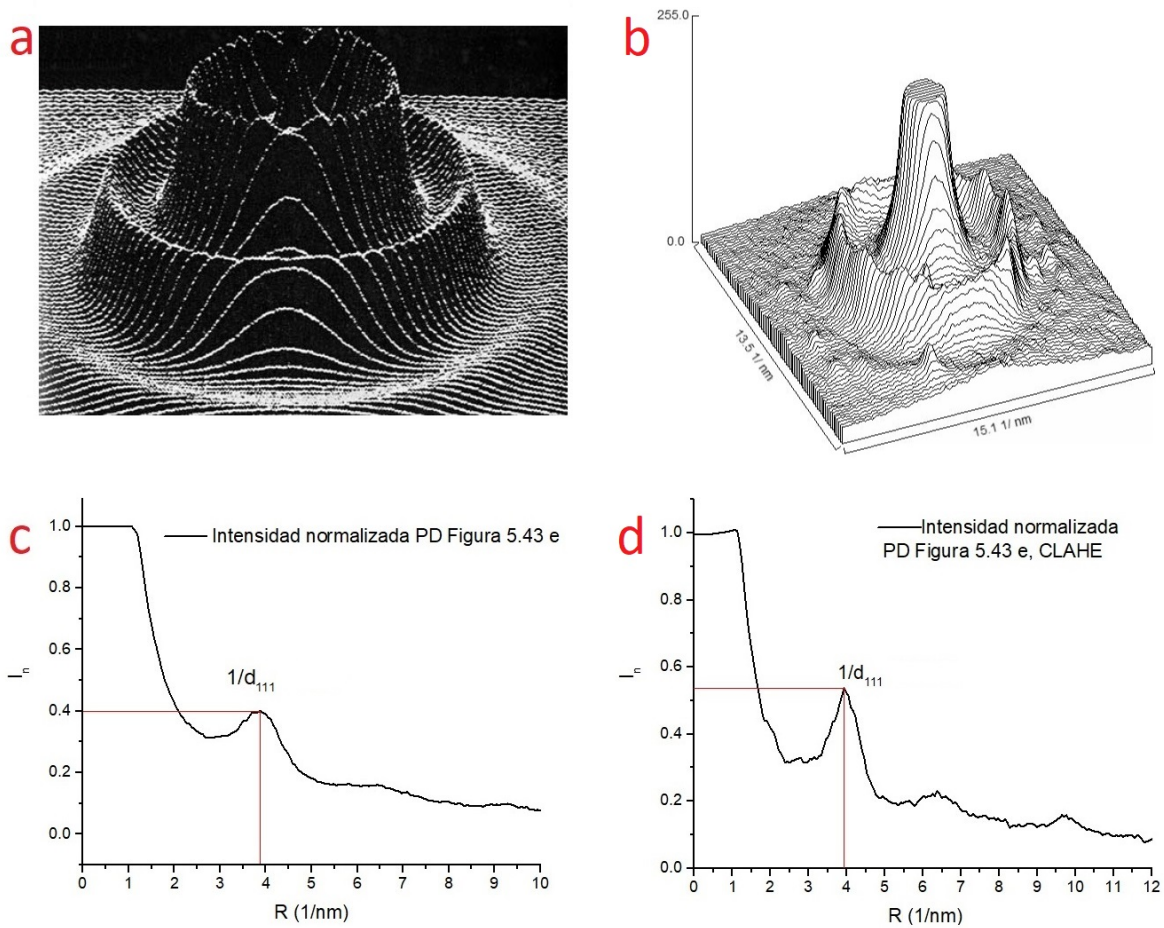


Figura 3.43: a: Simulación por computadora de la distribución de intensidad difractada por una estructura amorfa según Williams y Carter [32] basada en el trabajo de McBride y Cockayne [56], el haz transmitido está fuera de escala. b: Distribución de intensidad difractada obtenida del diagrama de la Figura 3.44 c. c: Distribución de intensidad de pixeles grises obtenida sobre un promedio de ocho mediciones del perfil de intensidad de difracción de la Figura 3.42 e. d: La misma información que b pero luego de utilizar un filtro de contraste local CLAHE.

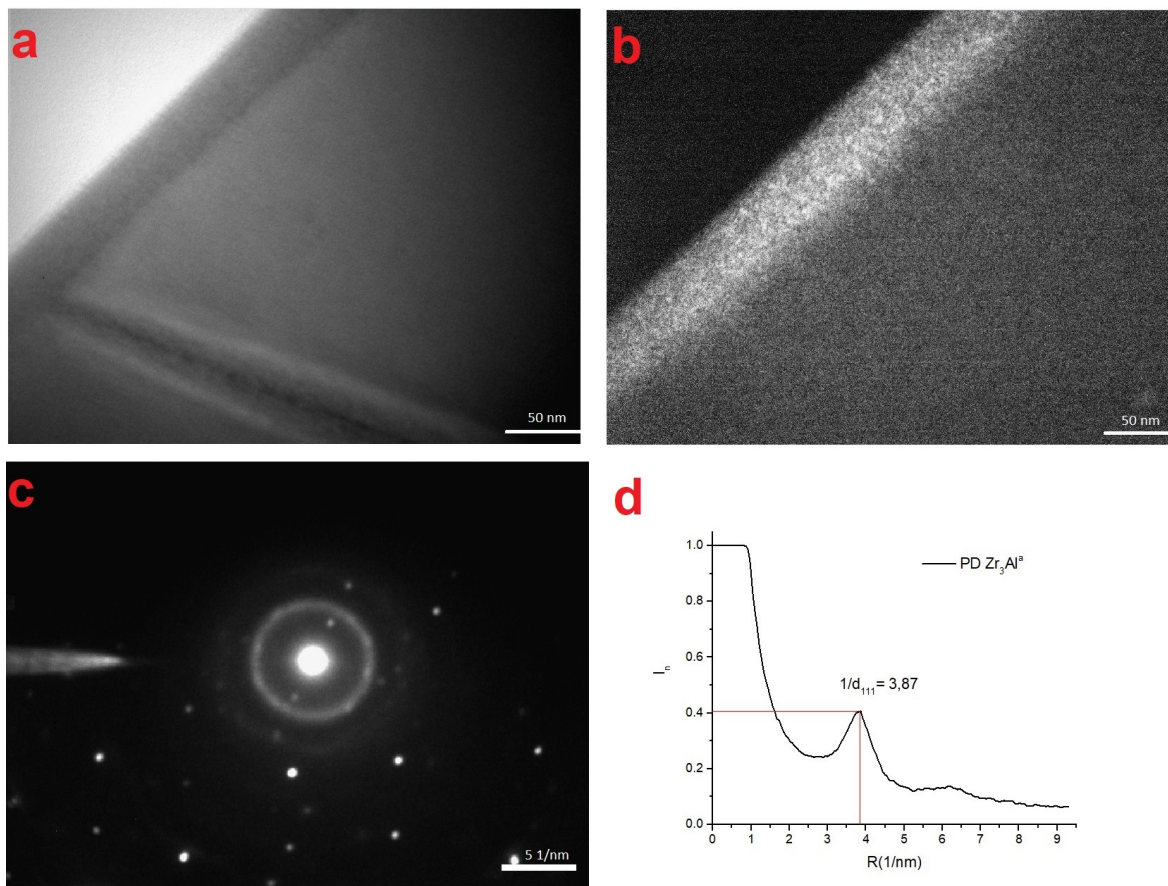


Figura 3.44: a: Imagen de campo claro del borde de grano de la fase Zr_2Al cerca del borde de playa. b: Imagen de campo oscuro obtenida con área seleccionada sobre un punto del anillo difuso. c: Patrón de difracción correspondiente a la imagen a. d: Intensidad normalizada de pixeles grises del anillo difuso observado.

3.4.2. Zr 8,97 wt. Al preparada a -50 °C

Estas muestras fueron preparadas a una temperatura menor del reactivo durante el proceso de electropulido con el fin de localizar la fase Zr_3Al^a dentro de la microestructura original, previa al proceso de adelgazamiento de la lámina. Además, ello garantiza que las fracciones observadas posteriormente, al menos de manera cualitativa, no sufren un incremento por el proceso de hidruración del Zr_3Al .

En la Figura 3.45 (a) se presenta la microestructura de la muestra Zr 8,97 % wt. Al preparada con un reactivo a -50°C. Con la apertura de difracción se seleccionó la zona denotada con 1 como se observa en la Figura (a) y en la Figura (b) con mayor magnificación. En la Figura (c) se observa el patrón de difracción obtenido de dicha región (el cual fue mejorado en contraste para que se aprecie mejor); en la Figura (d) una imagen de campo oscuro utilizando difracción de área selecta sobre una zona del anillo difuso. Se indexó el diagrama (c) mediante el software JEMS, los nodos del diagrama de difracción indexan correctamente con la fase α -Zr correspondiente al eje de zona $[10\bar{1}0]$, mientras que el anillo indexa correctamente con la fase Zr_3Al^a . Las imágenes (e) y (f) son imágenes de campo oscuro tomadas a partir del anillo pero a mayor magnificación. Se observa en estas imágenes de campo oscuro que los electrones difractados provienen de la matriz y bordes de grano de lo que probablemente es Zr_2Al .

Se estudió otra región de la microestructura, dicha región se puede observar en la Figura 3.46 (a). La Figura (b) y (c) son magnificaciones en las cuales se aprecia la región intergranular, es decir, la región entre los que parecen ser granos de Zr_2Al en la Figura (c). En la Figura (d) se observa el patrón de difracción con la apertura sobre la matriz intergranular cuyas condiciones de contraste fueron mejoradas con ImageJ. Utilizando el software JEMS los nodos observados indexan correctamente con la fase α -Zr correspondiente al eje de zona $[1\bar{1}00]$, mientras que el anillo indexa correctamente con Zr_3Al^a con un parámetro de red de 4,7 Å. En la Figura (e) se muestra el campo oscuro colocando la apertura de difracción sobre el nodo rodeado con un círculo rojo en (d): se observa que parte de la matriz y el borde de grano de Zr_2Al contribuyen a la intensidad del halo difuso y el nodo, además, se señala con una flecha roja la región con apariencia moteada de la Figura (c) la cual también contribuye difractando. En la Figura (f), por último, se observa el perfil de intensidad difractada normalizado $I_n(r)$ el cual fue obtenido promediando un total de diecisiete mediciones; cualitativamente su comportamiento funcional es similar a los analizados previamente. Debido a las malas condiciones de contraste obtenidas en el patrón de difracción de la Figura (d) el perfil de intensidad es menos suave que los obtenidos anteriormente. La inversa de la distancia interplanar correspondiente al plano (111) es el radio medio del anillo difuso más intenso, este es $3,58 \text{ nm}^{-1}$, y corresponde a una distancia interplanar $d_{111} = 2,79 \text{ Å}$, sugiriendo un parámetro de red de $a \approx 4,84 \text{ Å}$.

Mediante el software JEMS estos patrones de difracción del anillo difuso indexan correctamente para un parámetro de red $a = 4,700 \text{ Å}$, con un voltaje de 160 kV. Esto también sugiere que el parámetro de red es superior a $4,379 \text{ Å}$, que corresponde al parámetro de red del Zr_3Al cristalino en condiciones normales.

Según Williams y Carter [32] por más que se observen, en este caso, anillos difusos característicos de una fase amorfa, la demostración efectiva del carácter amorfo debe realizarse mediante un conjunto de técnicas complementarias, como por ejemplo Espectroscopía de Absorción de rayos X - Estructura Fina Extendida (EXAFS) estudiada en un sincrotrón de rayos X ó

Espectroscopía de Pérdida de energía de Electrones - Estructura Fina Extendida (EXELFS), que permite obtener información sobre las ligaduras de un átomo que fue ionizado, su número de coordinación y la función densidad de estados.

Hay que tener en cuenta que aunque se pueda indexar correctamente, el parámetro de red no tiene el mismo significado en estructuras cristalinas que en estructuras amorfas. En estructuras cristalinas se espera una dispersión muy baja de las distancias interatómicas, esta dispersión puede estar principalmente asociada a la vibración térmica de la red o a defectos cristalinos; en sólidos amorfos, las distancias interatómicas deben ser interpretadas de una manera diferente. Existe una función denominada *función de distribución radial (RDF)*, que contiene información sobre la variación de densidad a una distancia r de un átomo; esta función tiene un comportamiento muy fluctuante, dando cuenta de que las distancias interatómicas varían considerablemente. Esta cantidad puede conocerse directamente a partir de la función intensidad de electrones difractados si se conocen en detalle los factores de dispersión atómicos $f(\vec{k})$, en este caso para el Zr y el Al. Además, es importante medir un patrón de intensidad de electrones difractados filtrando los electrones que provienen de dispersiones inelásticas, tal como estudió Cockayne [58].

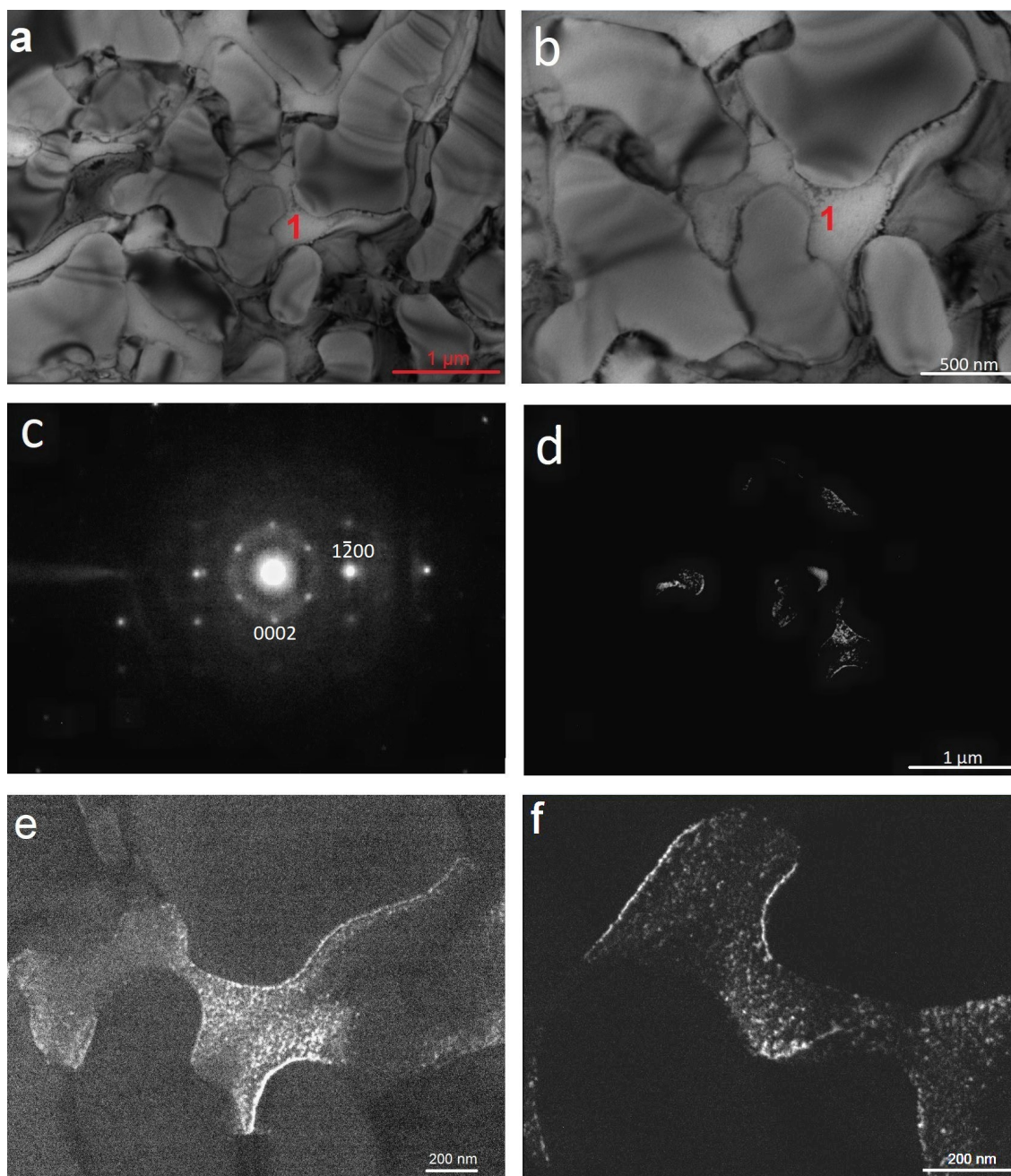


Figura 3.45: a: Microestructura de la aleación Zr 8,97% wt. Al, imagen de campo claro. b: La misma micrografía pero ampliada en la región denotada con 1. c: Patrón de difracción de la región 1 en donde se colocó la apertura, los nodos se identifican con la fase α correspondiente al eje de zona $[10\bar{1}0]$. d: Imagen de campo oscuro con apertura de difracción sobre el anillo difuso del patrón en c. e y f regiones de donde provienen los electrones difractados que contribuyen a la formación del anillo difuso en el diagrama de difracción c.

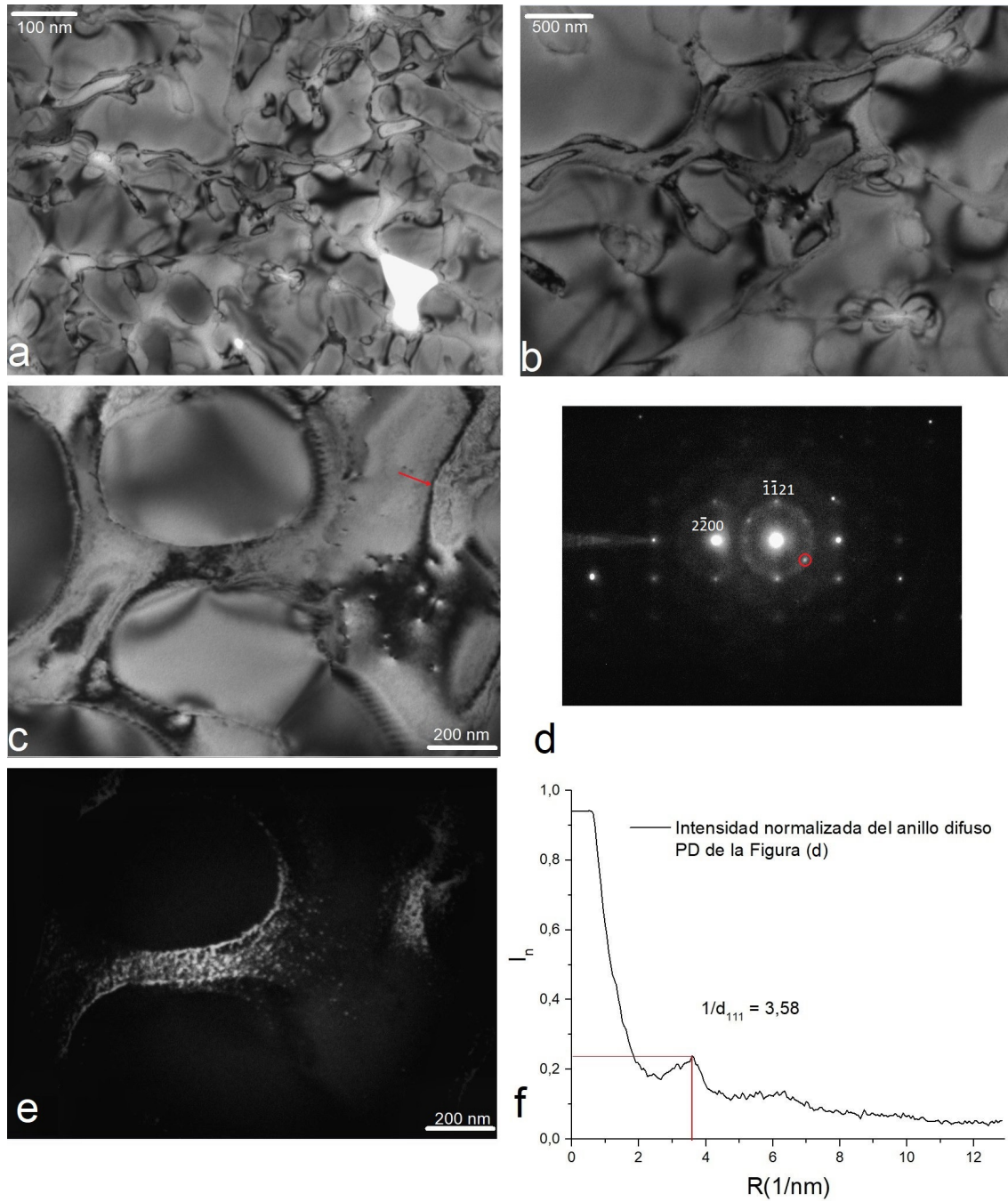


Figura 3.46: a: Imagen de campo claro de la microestructura en la aleación Zr 8,97% wt. Al preparada a -50 °C. b y c: Imágenes de campo claro con mayor magnificación. d: Patrón de difracción con la apertura colocada sobre la matriz y el grano, en rojo está señalado el nodo que se usó para la imagen de campo oscuro. e: Imagen de campo oscuro mostrando las regiones que contribuyen a la difracción de la zona del anillo y el nodo seleccionado. f: Intensidad normalizada $I_n(r)$ de píxeles grises del anillo difuso observado.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se caracterizaron un total de seis muestras de aleaciones base Zr; estas comprendían cinco aleaciones de Zr-Al y una aleación Zr-Nb, todas de grado comercial.

- ◇ La muestra Zr 1 % wt. Nb presentó muy buen acuerdo entre las fracciones volumétricas de fase medidas por DRX y las fracciones de área medidas por análisis de imágenes de microscopía óptica. En esta estructura la fase mayoritaria corresponde a α mientras que la fase minoritaria corresponde, aparentemente, a una fase producto de una transformación martensítica, α' . Según los experimentos de DRX la fracción en volumen de fase α es $(86,4 \pm 0,3) \%$, estos resultados son consistentes con la fracción areal obtenida por micrografías ópticas a 500x, que sugieren $(87 \pm 3) \%$. Las fracciones de fase para la fase minoritaria también concuerdan y sugieren una cantidad de $(13 \pm 3) \%$. Los parámetros de red obtenidos por el método de Rietveld son comparables a los de Lichter [49] y el parámetro c de la fase martensítica está en acuerdo con la relación lineal dada por Benites y col.[48].
- ◇ Se caracterizaron aleaciones Zr-Al que fueron provistas por las firmas comerciales Teledyne Wah Chang y Leico Industries, Inc. Ambas aleaciones de composiciones diferentes: Zr 8,6 % wt. Al (Teledyne Wah Chang) y Zr 8,97 % wt. Al (Leico Industries, inc.). Fueron estudiadas en su estado *as received* y luego de un tratamiento térmico a 900 K durante un tiempo de una hora, además, se dispuso de una aleación con composición Zr 8,97 % wt. Al tratada térmicamente a 1050 °C (1323 K) durante 137 horas. Se encontró que la microestructura de las aleaciones estudiadas tiene carácter heterogéneo y se corresponde con un estado metaestable en el que coexisten varias fases que no debieran estar presentes en condiciones de equilibrio termodinámico.
- ◇ Los difractogramas obtenidos de la aleación Zr 8,6 % wt. Al fueron procesados mediante el método de Rietveld, el cual evidenció la presencia de las fases α -Zr, Zr_2Al , Zr_3Al^α , Zr_5Al_3O , y Zr_3Al . Se observa acuerdo para los parámetros de red obtenidos para Zr_5Al_3O con los reportados por Kim [44] y para α -Zr con los reportados por Sheng[45]. Cuando se sometió esta aleación a experimentos de DSC se pudieron medir exitosamente los flujos de

calor asociados a una reacción exotérmica en la cual la fase Zr_3Al^a cristaliza a Zr_3Al . Este proceso fue estudiado a tres velocidades de calentamiento, a saber, 5, 20 y 35 K/min. Se midió la señal de cristalización a $T_c = (728 \pm 4)$, $T_c = (730, 7 \pm 0, 5)$ y $T_c = (765, 5 \pm 0, 2)$ K para las velocidades de calentamiento mencionadas anteriormente. Se estimó la fracción de fase amorfa que transforma de manera amorfo-cristalino utilizando las entalpías para la cristalización informadas por Geist [46], Flecht [51] y Ma [50]; la entalpía reportada por Geist sugiere mayor masa cristalizada y esto se condice mejor con la fracción de Zr_3Al^a que contiene la muestra. Se pudo medir la energía de activación $Q = 2,36$ eV de dicho proceso siendo similar al valor reportado por Geist [46]. El análisis de imagen realizado en micrografías ópticas estima la fracción de área de matriz (α -Zr, Zr_2Al y Zr_3Al^a) como un $(71 \pm 5)\%$ y ello es consistente con los resultados de DRX, mientras que la fracción correspondiente a Zr_2Al y Zr_5Al_3 obtenida es de $(29 \pm 3)\%$, esto es 7,7 % menor que la fracción volumétrica que sugiere DRX. El estudio por SEM permitió encontrar granos de Zr_3Al cristalino con composición estequiométrica, su identificación reafirma los resultados encontrados por DRX. Al someter esta muestra a un tratamiento térmico a 900 K durante una hora, se observó mediante el procesamiento del difractograma obtenido por método de Rietveld que las fracciones en volumen de las fases α -Zr, Zr_2Al , Zr_3Al , Zr_3Al^a , $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$ y Zr_3Al varían significativamente. Se observó una disminución importante en la fracción volumétrica de la fase Zr_3Al^a aunque no se pudo comprobar el aumento de Zr_3Al por esta técnica.

- ◇ La aleación Zr 8,97 % wt. Al muestra una estructura diferente a la aleación Zr 8,6 % wt. Al, ya que no se observa la presencia de Zr_3Al cristalino mediante DRX y la fase mayoritaria es Zr_2Al . Se detectaron por DRX las fases α -Zr, Zr_2Al , Zr_3Al^a y $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$. Las fracciones de área obtenidas mediante análisis de imagen para la aleación Zr 8,97 % wt. Al establecen un valor $(29 \pm 1)\%$ para las fases α -Zr y Zr_3Al^a y $(71 \pm 4)\%$ para las fases Zr_2Al y $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$. Al tratar térmicamente la aleación a 900 K durante una hora las fracciones de fase obtenidas varían significativamente. Se pudo observar por DRX que la fase Zr_3Al creció y es detectable ($\approx 3,7\%$). Se pudieron identificar señales de reacciones exotérmicas mediante experimentos de DSC a temperaturas $T_c = (723, 5 \pm 0, 6)$, (731 ± 1) y $(752, 1 \pm 0, 5)$ K para velocidades de calentamiento de 5, 20 y 35 K/min respectivamente. Estas señales se asocian a la transformación amorfo-cristalino de la fase Zr_3Al^a y los valores de temperaturas de cristalización medidos a partir de estas son semejantes a los obtenidos en la aleación Zr 8,6 % wt. Al. El valor medido para la energía de activación de dicho proceso es $Q = 2,66$ eV, similar al reportado por Flecht [51]. Luego de someter esta aleación al tratamiento térmico la fracción de fase α -Zr aumenta considerablemente, y las fases mayoritarias son Zr_2Al y α -Zr. La aleación con la misma composición tratada a 1050 °C durante 137 horas es representativa del estado de equilibrio termodinámico a alta temperatura. Las fracciones de fase en volumen medidas para ésta última por DRX resultan $(58, 7 \pm 0, 6)\%$ y $(41, 3 \pm 0, 6)\%$ para α -Zr y Zr_2Al respectivamente. Estas fracciones volumétricas muestran un excelente acuerdo con los resultados obtenidos por análisis de imagen para las fracciones areales: (60 ± 1) y $(40 \pm 1)\%$ respectivamente.
- ◇ La presencia de la fase amorfa Zr_3Al^a fue evidenciada por DRX, por DSC y al examinar la aleación Zr 8,97 % wt. Al mediante la técnica TEM. Tanto la observación de patrones de difracción de rayos X con contribución de halos difusos, las señales observadas a

una temperatura de cristalización conocida T_c durante los experimentos de calorimetría diferencial de barrido en ambas aleaciones y la presencia de anillos difusos en observaciones por TEM a temperaturas suficientemente bajas para evitar la hidruración sugieren fuertemente la presencia de dicha fase.

Las observaciones mediante la técnica TEM permitieron identificar, mediante difracción de área seleccionada, algunas regiones estructurales en donde se localiza y estudiar los patrones de difracción de electrones de la fase Zr_3Al^a . Estos, son anillos difusos y manifiestan - cualitativamente- el comportamiento funcional de una fase amorfa. Dicha fase fue indexada mediante el software JEMS e identificada con un proceso alternativo mediante el estudio de la intensidad de su PD, el cual permitió medir su parámetro de red, evidenciando una expansión de la red. La presencia de la fase Zr_3Al^a en aleaciones de grado comercial en cantidades de hasta 21 % en volumen resulta fuertemente sugerida y evidenciada; esto abre dos potenciales escenarios que explicarían la presencia de la fase: el proceso de amorfización puede ocurrir durante la solidificación a velocidades de enfriamiento significativamente menores a las esperadas o bien, en tiempos suficientemente largos, el proceso de amorfización por hidruración de la fase Zr_3Al puede ocurrir a temperatura ambiente y en condiciones normales de humedad.

Trabajos futuros

En vista al trabajo realizado en esta tesis se sugieren líneas de trabajo a futuro que podrían enriquecer los resultados obtenidos, ya sea reforzando y validando los criterios con los que se avanzó, completando los aspectos que quedaron inconclusos o mejorando la precisión y exactitud de los resultados obtenidos:

- ▷ Para el sistema Zr-Al rico en Zr, sería oportuno optimizar un reactivo o técnica metalográfica, junto con un tiempo de ataque, con miras a revelar la microestructura sin producir sobreataque sobre ninguna de las fases presentes en la aleación. El trabajo de Ambler y Schulson [54] sugiere que tanto el pulido electroquímico como el ataque anódico en color pueden ser técnicas metalográficas útiles, principalmente para delimitar los BG de la interfaz $\text{Zr}_2\text{Al}/\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}$. Ésto podría facilitar y mejorar los resultados obtenidos por análisis de imagen.
- ▷ El modelo armónico utilizado para la descripción de los difractogramas fue implementado sobre la medición de *un* difractograma por cada aleación estudiada. Un trabajo pendiente sería corroborar las figuras de polos obtenidas como producto de la rutina de optimización de parámetros usando el método de Rietveld con figuras de polos medidas en experimentos de textura. Se sugiere utilizar sistemas de relativa simplicidad como la aleación Zr 8,97 % wt. Al tratada térmicamente durante 137 horas a 1050 °C, ó bien, la aleación Zr 1 % wt. Nb. Dichas aleaciones sólo contienen dos fases cristalinas; las reflexiones medidas en los difractogramas presentaban poco solapamiento en el primer caso y un solapamiento considerable en el segundo caso.
- ▷ Los experimentos realizados de DSC han demostrado que la reacción de cristalización de la fase Zr_3Al es detectable. Se ha medido la energía de activación Q de dicho proceso y sus valores son comparables con los obtenidos por Flecht [51] y Geist [46]. Se sugiere aumentar la cantidad de velocidades de calentamiento en estos experimentos para determinar Q , esto puede disminuir la dispersión de puntos al hacer una regresión lineal en el gráfico de Kissinger. Además, realizar las correcciones necesarias por smearing, siguiendo el trabajo de Sommer y col. [53], podría mejorar la determinación de T_c .
- ▷ La determinación de la intensidad difractada de rayos X o la intensidad difractada de electrones -como en el trabajo de McBride y Cockayne [56]- por la fase amorfa Zr_3Al^a permite obtener la función de distribución radial (RFD). El estudio del ancho y la altura de los picos de la RDF se relaciona con el segundo momento de la distribución de tensiones hidrostáticas a nivel atómico; mediante su estudio es posible determinar la densidad de defectos en un sólido amorfo real como en el trabajo de Srolovitz y col. [59]. Entender

el vínculo entre la densidad de defectos y la amorfización de la fase Zr_3Al^a inducida por diferentes métodos podría explicar su posible presencia en estas muestras. Por último, y en favor de esta hipótesis, Ren y col.[60], mediante cálculos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) determinaron energías de formación de defectos puntuales intrínsecos en Zr_3Al y su relación con la temperatura. Estos autores concluyen que la concentración de los cuatro defectos puntuales intrínsecos en Zr_3Al aumenta con la temperatura, y a una misma temperatura, la concentración de defectos de antisitio es mayor que la de vacancias. Sus energías de formación son tales que $E_f(\text{Al}_{\text{Zr}}) < E_f(\text{Zr}_{\text{Al}}) < E_f(\text{V}_{\text{Zr}}) < E_f(\text{V}_{\text{Al}})$, siendo la concentración de V_{Al} la más baja.

Bibliografía

- [1] D.J.M. King, A.J. Knowles, D. Bowden, M.R. Wenman, S. Capp, M. Gorley, J. Shimwell, L. Packer, M.R. Gilbert y A. Harte, “High temperature zirconium alloys for fusion energy”, *Journal of Nuclear Materials*, **559**, (2022), 153431.
- [2] EM Schulson, “The structure of zirconium-aluminum ingots containing 7.6 to 9.8 wt % aluminum”, *Journal of Nuclear Materials*, **56**, 1, (1975), 38-46.
- [3] W. D. Callister y D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering*. 5^{ta} edición. Wiley London, 2000.
- [4] Mahdouk K. Tamim R., “Thermodynamic reassessment of the Al–Zr binary system”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **131**, 3, (2018), 1187–1200.
- [5] Amin Janghorban, A Antoni-Zdziobek, Marc Lomello-Tafin, Caroline Antion, Th Mazingue y A Pisch, “Phase equilibria in the aluminium-rich side of the Al–Zr system”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **114**, (2013), 1015-1020.
- [6] W. L. Fink y L.A. Willey, “Equilibrium relation in Al-Zr alloys”, *Transactions AIME*, **133**, (1939), 69.
- [7] D.J. McPherson y M. Hansen, “The System Zr-Al”, *Transactions ASM*, **46**, (1954), 354-374.
- [8] C.G. Wilson y F.J. Spooner, “The crystal structure of $ZrAl_2$ ”, *Acta Crystallographica*, **13**, 4, (1960), 358-359.
- [9] R. J. Kematich y H.F. Franzen, “High temperature thermodynamics of the zirconium-aluminum system”, *Journal of Solid State Chemistry*, **54**, 2, (1984), 226-234.
- [10] T. Ohashi y R. Ichikawa, “A new metastable phase in rapidly solidified Al-Zr alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions*, **3**, (1972), 2300-2302.
- [11] M. Potzschke y K. Schubert, “Towards the Synthesis of Several T4-B3 Homologous and Quasi-Homologous System. II. The Systems Ti–Al, Zr–Al, Hf–Al, Mo–Al and Several Ternary Systems”, *International Journal of Materials Research*, **53**, 7, (1962), 548-561.
- [12] Z. Hu, Y. Zhan, J. She, Y. Du y H. Xu, “Phase equilibria in the Al-Zr-Ce system at 773 K”, *Journal of Alloys and Compounds*, **491**, 1-2, (2010), 200-202.
- [13] J. She, Y. Zhan, Z. Hu, C. Li, J. Hu, Y. Du y H. Xu, “Experimental study of Al-Zr-Y system phase equilibria at 773 K”, *Journal of Alloys and Compounds*, **497**, 1-2, (2010), 118-120.

- [14] H. J. Okamoto, "Binary Alloy Phase Diagrams", *Journal of Phase Equilibria*, **14**, (1993), 548-560.
- [15] S.N. Tiwari y K. Tangri, "The solid solubility of aluminum in α -zirconium", *Journal of Nuclear Materials*, **34**, 1, (1970), 92-96.
- [16] E.M. Schulson, D.H. McColl y V.C. Ling, *Refinement of the Zr/Zr₂Al Duplex Structure in Zr-7.6 to 9.0 wt% Al ingots*. Inf. téc. AECL-5176, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Laboratories, Chalk River, Canada, 1975.
- [17] A. Peruzzi, "Reinvestigation of the Zr-rich end of the Zr-Al equilibrium phase diagram", *Journal of Nuclear Materials*, **186**, 2, (1992), 89-99.
- [18] H. Okamoto, "Al-Zr (aluminum-zirconium)", *Journal of Phase Equilibria*, **14**, 2, (1993), 259-260.
- [19] G. Kaptay, "A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases", *Calphad*, **28**, 2, (2004), 115-124.
- [20] Bolcich J.C. Abriata J.P., "The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) system", *Journal of Phase Equilibria*, **3**, 1, (1982), 34-44.
- [21] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Dover Publication Inc., 1964.
- [22] C. A. Schneider, W. S. Rasband y K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nature Methods*, **9**, 7, (2012), 671-675.
- [23] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [24] J. R. Einhorn, "A Survey and Comparison of Methods for Quantitative Texture Analysis". Tesis de Maestría. School of Engineering y Applied Science, University of Virginia, 2017.
- [25] O. Engler y V. Randle, *Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping*. Segunda edición. CRC Press, 2009.
- [26] R. B. Von Dreele, "Quantitative texture analysis by Rietveld refinement", *Journal of Applied Crystallography*, **30**, 4, (1997), 517-525.
- [27] H. Sitepu, B.H. O'Connor, A. Benmarouane, T. Hansen, C. Ritter y H.G. Brokmeier, "Texture correction in neutron powder diffraction data of molybdenite using the generalized spherical harmonic model", *Physica B: Condensed Matter*, **350**, 1,3, (2004), E573-E576.
- [28] S. Matthies, H.R. Wenk y G.W. Vinel, "Some basic concepts of texture analysis and comparison of three methods to calculate orientation distributions from pole figures", *Journal of Applied Crystallography*, **21**, 4, (1988), 285-304.
- [29] N.C. Popa, "Texture in Rietveld refinement", *Journal of Applied Crystallography*, **25**, 5, (1992), 611-616.
- [30] G. Höhne, W.F. Hemminger y H.J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Segunda edición revisada y extendida. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [31] G. Van der Plaats, "A theoretical evaluation of a heat-flow differential scanning calorimeter", *Thermochimica Acta*, **72**, 1-2, (1984), 77-82.
- [32] D.B. Williams y C.B. Carter, *The transmission electron microscope*. Springer, 2009.

- [33] D.K. Tappin, I.M. Robertson y H.K. Birnbaum, "On the formation of a periodic surface structure on Zr_3Al during anodic dissolution", *Acta Materialia*, **44**, 2, (1996), 735-746.
- [34] W.J. Meng, P.R. Okamoto, L.J. Thompson, B.J. Kestel y L.E. Rehn, "Hydrogen-induced crystal to glass transformation in Zr_3Al ", *Applied Physics Letters*, **53**, 19, (1988), 1820-1822.
- [35] Z. Yao, S. Xu, M.L. Jenkins y M.A. Kirk, "Preparation of TEM samples of ferritic alloys", *Journal of Electron Microscopy*, **57**, 3, (2008), 91-94.
- [36] R.A. Young, *The Rietveld method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1992.
- [37] G. Caglioti, A.T. Paoletti y F.P. Ricci, "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", *Nuclear Instruments*, **3**, 4, (1958), 223-228.
- [38] L. Lutterotti, "Maud: A Rietveld Analysis Program Designed for the Internet and Experiment Integration", *Acta Crystallographica Section A*, **56**, (2000), 54.
- [39] N.C. Popa, "The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement", *Journal of Applied Crystallography*, **31**, 2, (1998), 176-180.
- [40] P. Stadelmann, "Image analysis and simulation software in transmission electron microscopy", *Microscopy and Microanalysis*, **9**, S03, (2003), 60-61.
- [41] P. Villars, L.D. Calvert y W.B. Pearson, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society for Metals, 1985.
- [42] E. Ma y M. Atzmon, "Calorimetric evidence for polymorphous constraints on metastable Zr-Al phase formation by mechanical alloying", *Physical Review Letters*, **67**, 9, (1991), 1126-1129.
- [43] E. Ma, "Amorphization and metastable polymorphs of ordered intermetallics Zr_3Al and Ni_3Al ", *Journal of Materials Research*, **9**, 3, (1994), 592-597.
- [44] S.J. Kim, R.J. Kematich, S.S. Yi y H.F. Franzen, "On the stabilization of Zr_5Al_3 in the Mn_5Si_3 -type structure by interstitial oxygen", *Journal of the Less Common Metals*, **137**, 1-2, (1988), 55-59.
- [45] H.W. Sheng, K. Lu y E. Ma, "Amorphization of Zr-Al solid solutions under mechanical alloying at different temperatures", *Journal of Applied Physics*, **85**, 9, (1999), 6400-6407.
- [46] D. Geist, S. Ii, K. Tsuchiya, H.P. Karnthaler, G. Stefanov y C. Rentenberger, "Nanocrystalline Zr_3Al made through amorphization by repeated cold rolling and followed by crystallization", *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 5, (2011), 1815-1818.
- [47] R. Piotrkowski, "Carburos estables en aleaciones de metales de transición". Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 1990.
- [48] G.M. Benites, A.F. Guillermet, G.J. Cuello y J. Campo, "Structural properties of metastable phases in Zr-Nb alloys: I. Neutron diffraction study and analysis of lattice parameters", *Journal of Alloys and Compounds*, **299**, 1-2, (2000), 183-188.
- [49] B. D. Lichter, "Precision lattice parameter determination of zirconium-oxygen solid solution", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **218**, (1960), 1015-1018.

- [50] E. Ma y M. Atzmon, “Enthalpies of formation and crystallization of amorphous $Zr_{1-x}Al_x$ and $Zr_{1-x}Ni_x$ alloys: calculations compared with measurements”, *Journal of Alloys and Compounds*, **194**, 2, (1993), 235-244.
- [51] H.J. Fecht, G. Han, Z. Fu y W.L. Johnson, “Metastable phase formation in the Zr-Al binary system induced by mechanical alloying”, *Journal of Applied Physics*, **67**, 4, (1990), 1744-1748.
- [52] H. E. Kissinger, “Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **57**, 4, (1956), 217-221.
- [53] A. Sommer, W. Hohenauer y T. Barz, “Data-driven de-smearing of DSC signals”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **147**, 20, (2022), 11477-11492.
- [54] J.F.R. Ambler, E.M. Schulson y G.P. Kiely, “Methods for revealing the microstructure of Zr_2Al -base alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, **50**, 1, (1974), 107-110.
- [55] E.M. Schulson, *A short review of the physical metallurgy of ordered Zr_3Al : science and engineering*. Inf. téc. AECL-5843, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River Laboratories, Chalk River, Canada, 1977.
- [56] W McBride y DJH Cockayne, “The structure of nanovolumes of amorphous materials”, *Journal of Non-crystalline Solids*, **318**, 3, (2003), 233-238.
- [57] L.M. Howe y M.H. Rainville, “A study of the irradiation behaviour of Zr_3Al ”, *Journal of Nuclear Materials*, **68**, 2, (1977), 215-234.
- [58] D.G. McCulloch, D.R. McKenzie, C.M. Goringe, D.J.H. Cockayne, W. McBride y D.C. Green, “Experimental and theoretical characterization of structure in thin disordered films”, *Acta Crystallographica Section A*, **55**, 2, (1999), 178-187.
- [59] D. Srolovitz, T. Egami y V. Vitek, “Radial distribution function and structural relaxation in amorphous solids”, *Physical Review B*, **24**, 12, (1981), 6936.
- [60] Zhixin Ren, Zhe Xue, Xinyu Zhang, Jiaqian Qin, Mingzhen Ma y Riping Liu, “Atomic diffusion mediated by vacancy defects in L12- Zr_3Al : A first-principles study”, *Journal of Alloys and Compounds*, **821**, (2020), 153223.