

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

**Zr-Sn-Nb Influencia de la presencia de aleantes minoritarios  
(Fe y O) en las transformaciones de fases<sup>(\*)</sup>**

**por Magister Marcelo G. Canay**

**Directora**

**Dra. Delia Arias**

**(\*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología  
Mención Materiales**

**República Argentina**

**2004**

## Índice Temático

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Lista de Tablas .....                                                              | 5  |
| Lista de Figuras.....                                                              | 6  |
| Resumen .....                                                                      | 9  |
| Abstract .....                                                                     | 11 |
| Capítulo 1 Introducción .....                                                      | 13 |
| Capítulo 2 Introducción teórica .....                                              | 15 |
| 2.1 Soluciones sólidas - Compuestos intermetálicos .....                           | 15 |
| 2.1.1 Soluciones sólidas.....                                                      | 15 |
| 2.1.2 Compuestos intermetálicos .....                                              | 16 |
| 2.2 Transformaciones de Fase en estado sólido.....                                 | 16 |
| 2.2.1 Transformaciones heterogéneas en estado sólido .....                         | 17 |
| 2.3 Diagramas de equilibrio .....                                                  | 19 |
| 2.3.1 Diagramas binarios .....                                                     | 21 |
| 2.3.2 Diagramas ternarios .....                                                    | 23 |
| 2.4 Estructura y Estabilidad de aleaciones .....                                   | 25 |
| 2.4.1 Energía de soluciones sólidas y consideraciones de estabilidad de fases..... | 25 |
| 2.5 Reglas de Hume - Rothery para solución sólida primaria .....                   | 28 |
| 2.6 Mapas de estructura .....                                                      | 28 |
| 2.7 Guía para el cálculo de incertidumbres.....                                    | 32 |
| Capítulo 3 Antecedentes .....                                                      | 34 |
| 3.1 Elementos puros.....                                                           | 34 |
| 3.1.1 El Zirconio (Zr).....                                                        | 34 |
| 3.1.2 El Niobio (Nb) .....                                                         | 34 |
| 3.1.3 El Estaño (Sn) .....                                                         | 34 |
| 3.1.4 El Hierro (Fe).....                                                          | 35 |
| 3.2 Sistemas Binarios ZrNb, ZrSn, SnNb, ZrFe y ZrO.....                            | 35 |
| 3.2.1 Sistema binario ZrNb.....                                                    | 35 |
| 3.2.2 Sistema binario ZrSn.....                                                    | 36 |
| 3.2.3 Sistema binario SnNb .....                                                   | 39 |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.4 Sistema binario ZrFe.....                                                                 | 40  |
| 3.2.5 Fases de Laves .....                                                                      | 42  |
| 3.2.6 Sistema binario ZrO.....                                                                  | 43  |
| 3.3 Sistemas ternarios ZrSnNb, ZrNbFe y ZrSnFe.....                                             | 45  |
| 3.3.1 Ternario ZrSnNb.....                                                                      | 45  |
| 3.3.2 Ternario ZrNbFe.....                                                                      | 49  |
| 3.3.3 Ternario ZrSnFe.....                                                                      | 52  |
| 3.4 Efecto de intersticiales .....                                                              | 53  |
| Capítulo 4 Técnicas experimentales .....                                                        | 56  |
| 4.1 Materiales.....                                                                             | 56  |
| 4.2 Tratamientos térmicos.....                                                                  | 56  |
| 4.3 Metalografías y microanálisis .....                                                         | 57  |
| 4.4 Difracción de Rayos X.....                                                                  | 58  |
| 4.5 Temperaturas de transformación.....                                                         | 58  |
| Capítulo 5 ZrNbFe.....                                                                          | 60  |
| 5.1 Técnicas experimentales .....                                                               | 60  |
| 5.2 Resultados y Discusión .....                                                                | 61  |
| 5.3 Conclusión .....                                                                            | 67  |
| Capítulo 6 Zirlo, influencia de pequeñas variaciones en las concentraciones de O, Sn, y Fe..... | 68  |
| 6.1 Resultados.....                                                                             | 68  |
| 6.1.1 Influencia del Sn y el Fe .....                                                           | 68  |
| 6.1.2 Zirlo: influencia del O en las temperaturas de transformación.....                        | 74  |
| 6.2 Discusión de resultados.....                                                                | 76  |
| 6.2.1 Influencia del Sn y Fe .....                                                              | 77  |
| 6.2.2 Influencia del O.....                                                                     | 81  |
| 6.3 Conclusiones:.....                                                                          | 83  |
| Capítulo 7 ZrNbSn.....                                                                          | 84  |
| 7.1 Muestras de fundición.....                                                                  | 85  |
| 7.2 Muestras tratadas térmicamente.....                                                         | 86  |
| 7.2.1 Metalografía y Microsonda.....                                                            | 88  |
| 7.2.2 Difracción de rayos X.....                                                                | 102 |

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.3 Discusión.....                                                                           | 105 |
| 7.4 Conclusiones .....                                                                       | 109 |
| Capítulo 8 Conclusiones .....                                                                | 110 |
| Incertidumbre de la medición de temperaturas de transformación.....                          | 112 |
| Listado de las publicaciones y presentaciones a congresos que surgieron del trabajo de Tesis | 115 |
| Referencias .....                                                                            | 116 |

## Lista de Tablas

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1 Composición de las aleaciones de base Zr. (valores en % en peso).....                                                                                                  | 13  |
| Tabla 2 Esquema de operaciones para cálculo de diagramas de fases .....                                                                                                        | 26  |
| Tabla 3 Sumario de algunos de los recientes cálculos teóricos desarrollados.....                                                                                               | 27  |
| Tabla 4 Diferencias entre la propuesta de Abriata [26] y la de L.Roberti.....                                                                                                  | 38  |
| Tabla 5 Diferencias entre la revisión del sistema binario ZrFe y el trabajo de Bhanumurthy.....                                                                                | 42  |
| Tabla 6 Fases identificadas por Korotkova y Alekseeva.....                                                                                                                     | 50  |
| Tabla 7 Resultados de difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 900°C.....                                        | 61  |
| Tabla 8 Resultados de difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo, correspondientes a muestras tratadas térmicamente a 900°C.....                                       | 62  |
| Tabla 9 Temperaturas de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ obtenidas por la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. ....                         | 69  |
| Tabla 10 Tratamientos térmicos .....                                                                                                                                           | 71  |
| Tabla 11 Temperaturas de transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ en las aleaciones Zr-1Nb-0.8Sn-0.2(0.7)Fe...                                                            | 73  |
| Tabla 12 Temperaturas de transformación. ....                                                                                                                                  | 75  |
| Tabla 13 Composición química de las aleaciones utilizadas en % atómico (%at.). *Zr por diferencia. ....                                                                        | 84  |
| Tabla 14 Caracterización de muestras de fundición (Zr-Nb-Sn).....                                                                                                              | 85  |
| Tabla 15 Resultados obtenidos en el sistema Zr-Nb-Sn.....                                                                                                                      | 87  |
| Tabla 16 Resultados experimentales: identificación metalográfica .de las fases presentes, valores medios de su composición con su correspondiente dispersión ( $\sigma$ )..... | 88  |
| Tabla 17 Resultados experimentales: difracción de rayos X.....                                                                                                                 | 103 |
| Tabla 18 Parámetros de red calculados para las fase encontradas en el sistema Zr-Sn-Nb .....                                                                                   | 104 |
| Tabla 19 Resultados presentados en los trabajos de Ivanov y Korotkova y col. ....                                                                                              | 106 |

## Lista de Figuras

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 Diagrama de fases para un solo componente.....                                                | 20 |
| Figura 2 Diagrama de fases binario a $P=cte$ . ....                                                    | 20 |
| Figura 3 Regla de la palanca.....                                                                      | 22 |
| Figura 4 Triángulo de Gibbs.....                                                                       | 23 |
| Figura 5 Mapa de estructuras para AB, Pettifor .....                                                   | 30 |
| Figura 6 Coordinada fenomenológica definida por Pettifor .....                                         | 31 |
| Figura 7 Diagrama de fases del sistema binario ZrNb .....                                              | 36 |
| Figura 8 Diagrama de fases del sistema binario ZrSn .....                                              | 37 |
| Figura 9 Sistema Binario Nb-Sn.....                                                                    | 39 |
| Figura 10 Modelización del sistema Nb-Sn .....                                                         | 40 |
| Figura 11 Diagrama binario ZrFe.....                                                                   | 41 |
| Figura 12 Diagrama binario Zr-O.....                                                                   | 44 |
| Figura 13 Zona rica en Zr del diagrama Zr-O, .....                                                     | 44 |
| Figura 14 Detalle del corte isotérmico a 1000°C del sistema ternario ZrNbSn .....                      | 46 |
| Figura 15 Cortes isotérmicos a 940°C (a), 900°C (b), 800°C (c) y 720°C (d), del diagrama ZrSnNb .....  | 48 |
| Figura 16 Revisión del diagrama Zr-Nb-Fe realizada por Raghavan y col.....                             | 51 |
| Figura 17 Sección politérmica del sistema ternario ZrSnFe para una concentración de 90%at. de Zr ..... | 52 |
| Figura 18 Diferencias en el diagrama binario ZrSn debido a la presencia de carbono .....               | 53 |
| Figura 19 Efecto de impurezas intersticiales sobre el diagrama V-Cu.....                               | 54 |
| Figura 20 Diagrama de fases del sistema Zr-N .....                                                     | 55 |
| Figura 21 Efecto del O en las temperaturas de transformación del Zircaloy-4 .....                      | 55 |
| Figura 22 Experiencia de resistividad, ciclo de calentamiento.....                                     | 59 |
| Figura 23 Experiencia de resistividad, ciclo de enfriamiento .....                                     | 59 |

|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 24 Sección isotérmica 900 °C, corresponde a la fig 8, Granovsky, Canay; Lena, Arias - Presente trabajo (región ///) ..... | 62  |
| Figura 25 Corte isotérmico sistema Zr-Fe-Mo .....                                                                                | 64  |
| Figura 26 Detalle del mapa de estructuras de Pettifor para estructuras AB <sub>2</sub> .....                                     | 65  |
| Figura 27 Mapa de Pettifor para estructuras AB <sub>2</sub> .....                                                                | 66  |
| Figura 28 Mediciones de resistividad ( $\rho$ ) vs temperatura (T). .....                                                        | 69  |
| Figura 29 Zirlo: temperaturas de transformación vs. concentración de oxígeno. ....                                               | 76  |
| Figura 30: Efecto del Sn sobre la temperatura $T_{\alpha+\beta/\beta}$ para aleaciones Zr-1Nb y Zr-2.5Nb. ....                   | 78  |
| Figura 31: Efecto del Sn sobre la temperatura $T_{\alpha+\beta/\beta}$ para aleaciones Zr-1Nb y Zr-2.5Nb. ....                   | 79  |
| Figura 32: Efecto del Fe en la $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ y en la $T_{\alpha+\beta/\beta}$ para la aleación Zr-1Nb-0.8Sn .....    | 80  |
| Figura 33 Curvas de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura (calentamientos)..                                 | 81  |
| Figura 34 Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura (enfriamiento).....                                 | 82  |
| Figura 35 Resultados de microsonda, Zr5Nb5Sn a 800 °C.....                                                                       | 89  |
| Figura 36 Resultados de microsonda, Zr5Nb5Sn a 950 °C.....                                                                       | 91  |
| Figura 37 Resultados de microsonda, Zr5Nb5Sn (fundición).....                                                                    | 92  |
| Figura 38 Resultados de microsonda, Zr10Nb15Sn 800 °C.....                                                                       | 94  |
| Figura 39 Resultados de microsonda, Zr10Nb15Sn 950 °C.....                                                                       | 94  |
| Figura 40 Resultados de microsonda, Zr10Nb15Sn (fundición).....                                                                  | 96  |
| Figura 41 Resultados de microsonda, Zr10Nb30Sn 800 °C.....                                                                       | 97  |
| Figura 42 Resultados de microsonda, Zr10Nb30Sn 950 °C.....                                                                       | 97  |
| Figura 43 Resultados de microsonda, Zr10Nb30Sn fundición.....                                                                    | 101 |
| Figura 44 Difracción de RX Zr 10Nb30Sn 800 °C .....                                                                              | 105 |
| Figura 45 Comparación entre los resultados a 950 °C del presente trabajo y los de Korotkova y col. ....                          | 108 |
| Figura 46 Diagrama del sistema de cuatro puntas .....                                                                            | 112 |
| Figura 47 Diagrama de equipo de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.....                    | 112 |

Quisiera agradecer muy especialmente a mi directora , Delia Arias, quien me guía con dedicación; y a mis compañeros de grupo Luis Gribaudo, Ariel Danón, Andrés Kutran, Rubén Gonzalez; a Marta Granovsky quién releyó el borrador de este trabajo con mucha dedicación y paciencia; a M. Ortiz Albuixech quién me ayudó con el análisis de Rayos X; a Sergio Aricó y Paula Alonso quienes me acompañaron y ayudaron durante el desarrollo de este trabajo.

Asimismo, mi reconocimiento a la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyas instalaciones se realizó el presente trabajo, y a todo su personal, que me prestó su enorme y valiosa colaboración; especialmente a Ramón Castillo Guerra, Oscar Carpineta, Julio Papalia y Ricardo Montero.

Dedico este trabajo a Laura, Federico, Ezequiel e Ignacio en estricto orden de aparición en mi vida.

---

## Resumen

En el presente trabajo se ha profundizado el estudio de la aleación conocida como “Zirlo” (Zr-1%Nb-1%Sn-0,1%Fe-0,1%O), en tres líneas principales:

- \* Estudio del sistema Zr-Nb-Fe con el objetivo de analizar la estructura del intermetálico presente en la aleación Zirlo.
- \* Estudio de la influencia en el Zirlo de pequeñas variaciones de los aleantes en las temperaturas de transformación hcp  $\leftrightarrow$  bcc
- \* Estudio del sistema ternario Zr-Sn-Nb (base de la aleación denominada Zirlo) para composiciones mayores de Sn y Nb, y comparación con resultados de la literatura .

Los principales resultados fueron:

- i. En el sistema Zr-Nb-Fe se identificó la región ternaria ( $\beta + \lambda_1 + \lambda_2$ ) delimitada por  $\beta$  (Zr 36,2 % at. Nb 3,2% at.Fe),  $\lambda_1$  (Zr 14,8 % at.Nb 31,7 % at.Fe) y  $\lambda_2$  (Zr 31,0 % at. Nb 31,7 % at. Fe)
- ii. El intermetálico presente en la aleación Zirlo cuya fórmula es  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  corresponde cristalográficamente a la fase de Laves hexagonal C14 con parámetros de red  $a = 0.5327 \text{ nm}$  y  $c = 0,8630 \text{ nm}$ .
- iii. Las temperaturas de transformación de fase correspondientes al Zirlo con 0,2 % at. Fe y 0,7 %at. Fe fueron:
  - a)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 741^\circ\text{C}$  y  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 973^\circ\text{C}$ , en la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe;
  - b)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 712^\circ\text{C}$  y  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 961^\circ\text{C}$ , en la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe.

- 
- iv. La variación entre el 0,2% at. y el 0,7% at. de Fe modifica las temperaturas de transformación correspondientes al Zirlo, ampliando el campo bifásico ( $\alpha + \beta$ ).
- v. La incorporación de Sn estabiliza la fase  $\beta$  y amplía el campo bifásico ( $\alpha + \beta$ ).
- vi. La incorporación de O modifica en forma muy importante la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ , mientras que la correspondiente a la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  permanece prácticamente sin cambios.
- vii. En el sistema Zr-Sn-Nb, en la aleación Zr-5Nb-5Sn hemos identificado una zona de tres fases ( $\alpha$  (hcp) +  $\beta$  (bcc) +  $Zr_4Sn$ ) a 800 °C; y solamente la fase  $\beta$  (bcc) a 950 °C.
- viii. En la muestra Zr-10Nb-15Sn encontramos una línea de equilibrio de dos fase conjugadas (“tie line”) correspondiente a ( $Zr_4Sn + \beta$  (bcc)), a 800 °C y a 950 °C.
- ix. En la muestra Zr-10Nb-30Sn hemos identificado la región trifásica ( $\beta$ (bcc) +  $Zr_4Sn$  +  $Zr_5Sn_3$ ), a 800 °C y a 950 °C.

---

## Abstract

In the present work, we have extended the study of the alloy called “Zirlo” (Zr-1%Nb-1%Sn-0.1%Fe-0.1%O), and three aspects have especially been explored:

- A study of the Zr-Nb-Fe ternary system in order to analyze the structure of the intermetallic compounds in Zirlo;
- A study of the effect of small variations in the content of alloying elements in the hcp  $\leftrightarrow$  bcc transformation temperatures of Zirlo
- A study of the Zr-Sn-Nb ternary system (the base of Zirlo) for high Sn and Nb contents.
- Comparison with the literature.

The main results are:

- i. In the Zr-Nb-Fe system, the ternary region ( $\beta + \lambda_1 + \lambda_2$ ) was identified. Its boundaries are  $\beta$  (Zr 36.2 % at. Nb 3.2 % at. Fe),  $\lambda_1$  (Zr 14.8 % at. Nb 31.7 % at. Fe) and  $\lambda_2$  (Zr 31.0 % at. Nb 31.7 % at. Fe).
- ii. The intermetallic compound in Zirlo  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  corresponds to the hexagonal Laves phase C14 with lattice parameters  $a=0.5327$  nm and  $c=0.8630$  nm.
- iii. The phase transformation temperatures of Zirlo with 0.2 % at. Fe and 0.7 % at. Fe were
  - a)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 741^\circ\text{C}$  and  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 973^\circ\text{C}$  for Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe;

---

b)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 712^{\circ}\text{C}$  and  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 961^{\circ}\text{C}$  for Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe.

- iv. The addition of Fe (from 0.2% at. to 0.7 % at. ) affects the transformation temperatures of Zirlo, expanding the two-phase ( $\alpha + \beta$ ) field.
- v. The addition of Sn stabilizes the  $\beta$ -phase and expands the ( $\alpha + \beta$ ) field.
- vi. The addition of O strongly increases  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta}$ , while practically does not affect  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta}$
- vii. In the Zr-Sn-Nb system (alloy Zr-5Nb-5Sn), we have identified a three phase region ( $\alpha$  (hcp) +  $\beta$  (bcc) +  $\text{Zr}_4\text{Sn}$ ) at  $800^{\circ}\text{C}$  and only a single-phase region  $\beta$  (bcc) at  $950^{\circ}\text{C}$ .
- viii. In the alloy Zr-10Nb-15Sn, we found an equilibrium line between the conjugate phases  $\text{Zr}_4\text{Sn} + \beta$  (bcc) ("tie line") at  $800^{\circ}\text{C}$  and  $950^{\circ}\text{C}$ .
- ix. In the alloy Zr-10Nb-30Sn, we have identified a three-phase region ( $\beta$  (bcc) +  $\text{Zr}_4\text{Sn} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ ), at  $800^{\circ}\text{C}$  and  $950^{\circ}\text{C}$ .

## Capítulo 1 Introducción

Las aleaciones de base Circonio (Zr) son utilizadas en la fabricación de materiales estructurales y en vainas para los elementos combustibles de los reactores nucleares refrigerados con agua liviana o pesada. Esto se debe fundamentalmente a su baja sección eficaz de absorción de neutrones, a su buena resistencia a la corrosión y a sus propiedades mecánicas a la temperatura de funcionamiento de dichos reactores ( $T \approx 300^{\circ}\text{C}$ ).

En la actualidad, se está trabajando en prototipos de reactores que puedan funcionar a más altas temperaturas, con el fin de obtener un mayor rendimiento energético. En este marco, se encaró el estudio de nuevas aleaciones de base Circonio que cumplan las buenas propiedades mecánicas y de corrosión del Zircaloy-2 y de las aleaciones Zr-1%Nb y Zr-2,5%Nb, pero a mayores temperaturas. Entre ellas, se halla la aleación conocida como “Zirlo” (Zr-1%Nb-1%Sn-0,1%Fe-0,1%O), de la cual ya fueron estudiadas algunas propiedades vinculadas a la corrosión por Sabol y col[1]. Estos autores informan que las mismas serían mejores, a temperaturas mayores de  $300^{\circ}\text{C}$ , que las correspondientes de los Zry-2, Zry-4, Zr-2,5%Nb y Zr-1%Nb.

|    | Zircaloy-2    | Zircaloy-4    | Zr-1Nb       | Zr-2,5Nb     | Zirlo |
|----|---------------|---------------|--------------|--------------|-------|
| Sn | 1,2 - 1,7     | 1,2 - 1,70    |              |              | 1     |
| Fe | 0,07 - 0,2    | 0,18 - 0,24   |              |              | 0,1   |
| Cr | 0,05 - 0,15   | 0,07 - 0,13   |              |              |       |
| Ni | 0,03 - 0,08   | ---           |              |              |       |
| Nb | ---           | ---           | 0,6 – 1      | 2,5 - 2,8    | 1     |
| O  | 1400 ppm max. | 1400 ppm max. | 900/1300 ppm | 900/1300 ppm | 0,1   |
| Zr | Balance       |               |              |              |       |

**Tabla 1** Composición de las aleaciones de base Zr. (valores en % en peso)

En trabajos anteriores [2], [3], [4] y [5] se estudiaron las temperaturas de transformación y las fases presentes en la zona rica en Zr del sistema Zr-Sn-Nb, modificando la presencia de aleantes minoritarios como el Fe y el O. En esos trabajos, se observó la necesidad de profundizar el análisis de la influencia de pequeñas variaciones en las cantidades de los aleantes presentes en el Zirlo; de estudiar el sistema Zr-Sn-Nb para composiciones mayores de Sn y Nb; y de analizar más detalladamente las fases intermetálicas presentes en estas aleaciones.

El presente trabajo se divide en tres puntos principales:

- i. Estudio parcial del sistema Zr-Nb-Fe con el objetivo de analizar la estructura del principal precipitado presente en la aleación Zirlo.
- ii. Estudio de la influencia en el Zirlo de pequeñas variaciones de los aleantes en las temperaturas de transformación  $\alpha\text{Zr (hcp)} \leftrightarrow \beta\text{Zr (bcc)}$
- iii. Estudio del sistema ternario Zr-Nb-Sn (base de la aleación denominada Zirlo) para composiciones mayores de Sn y Nb, y comparación con resultados de la literatura [6] y [7].

## Capítulo 2 Introducción teórica

### 2.1 Soluciones sólidas - Compuestos intermetálicos

#### 2.1.1 Soluciones sólidas

Una **solución sólida** está formada por átomos de diferentes elementos que son capaces de distribuirse en distintos sitios de una red cristalina común, en proporciones variables [8] y [9].

Las soluciones sólidas extendidas tienen lugar cuando los componentes son químicamente similares. En caso contrario, se produce separación o formación de fases intermetálicas.

En la actualidad es aceptado que todos los metales y compuestos presentan algún grado de solubilidad, que puede ir desde valores muy pequeños hasta solubilidad sólida completa.

Estamos en presencia de **soluciones sólidas terminales o primarias** cuando la solución sólida está limitada sólo a las porciones cercanas de los elementos puros y tiene la misma estructura cristalina que el elemento puro del cual provienen.

Se forma una **solución sólida sustitucional** cuando átomos de un elemento entran en la red de otro elemento puro, reemplazándolo.

Cuando la diferencia de tamaño de los átomos de la solución sólida es suficientemente grande, es posible que los átomos más pequeños se ubiquen en los intersticios que dejan los átomos grandes en la red cristalina. A ese tipo se lo llama **solución sólida intersticial**.

### **2.1.2 Compuestos intermetálicos**

Toda otra fase que no sea una solución sólida es conocida como fase intermedia o compuesto intermetálico. Su composición corresponde a su fórmula química y su ancho es generalmente pequeño. Cristaliza con estructura, en general, diferente a las de cada elemento componente.

La estructura de un compuesto intermetálico está definida por la composición química; el sistema cristalino y sus correspondientes parámetros de red; el número de átomos por celda unitaria y el grupo espacial.

## **2.2 Transformaciones de Fase en estado sólido**

Una transformación de fase en estado sólido ocurre en un material cuando su estructura cristalina y/o su composición química cambia. Las transformaciones ocurren a temperatura y presión tales que la energía libre de Gibbs de la nueva fase es menor que la de la fase matriz. Se denomina  $T_0$  a la temperatura a la cual la energía libre de Gibbs de las dos fases son iguales. A esta temperatura ( $T_0$ ), dos fases de igual composición están en equilibrio inestable entre sí.

Las transformaciones homogéneas son aquellas en las cuales todo el material se transforma simultáneamente, por el contrario, en las transformaciones heterogéneas se pueden distinguir dos etapas: nucleación y crecimiento.

## 2.2.1 Transformaciones heterogéneas en estado sólido

Las transformaciones heterogéneas se producen por procesos discontinuos y localizados. Es decir, sólo un número limitado de átomos pasa de una fase a la otra en cada instante.

Estas transformaciones tienen dos etapas:

a) Nucleación: Se forman pequeños dominios de la nueva fase, capaces de convertirse sucesivamente en embriones y núcleos.

b) Crecimiento: Los dominios o núcleos crecen hasta agotar la fracción de fase matriz que termodinámicamente cumple las condiciones para transformar.

Asimismo, esta transformación se puede clasificar según la manera en que los átomos se mueven para ocupar los sitios en la red correspondiente a la nueva fase.

### 2.2.1.a) Nucleación

Durante el proceso de nucleación las fluctuaciones de los átomos en una dada fase ( $\alpha$ ) dan origen, localmente, a pequeños embriones efímeros de una nueva fase ( $\beta$ ), fuera del equilibrio. En la superficie (frontera) de estos embriones, el ordenamiento de los átomos no corresponde ni al de la matriz ni al del núcleo. En esta zona de transición bastante estrecha, que separa el embrión de la matriz, hay un exceso de energía. La energía libre de Gibbs del embrión ( $G^\circ(n)$ ) está dada por:

$$G^\circ(n) = n \times (G^\circ(\beta) - G^\circ(\alpha)) + A(n) \times t$$

donde  $n$  : N° de átomos que forman el embrión

$A(n)$ : área del embrión

$t$  : tensión superficial del embrión.

En el límite del dominio de estabilidad, la energía libre de Gibbs de ambas fases es igual ( $G^\circ(\beta) = G^\circ(\alpha)$ ). Por lo tanto, la energía libre del embrión está gobernada por el término  $A(n) \cdot t$ . Existe un tamaño del núcleo crítico a partir del cual la probabilidad de crecimiento es mayor que la de disolución.

### 2.2.1.b) Crecimiento

La nueva fase puede crecer por un mecanismo de difusión o por un mecanismo de tipo cooperativo. Si la composición de la fase que crece por difusión difiere de la de la matriz, se habla de transformaciones gobernadas por difusión a gran distancia, en el sentido de la ley de Fick. Si las composiciones de matriz y producto coinciden, puede tratarse de una transformación con difusión a corta distancia (masiva) o de una de tipo cooperativo (martensita).

En las primeras, el crecimiento está gobernado por una reacción de interfase. La estructura de la matriz se destruye y los átomos se incorporan individualmente a la nueva red mediante saltos de difusión. Se trata de un crecimiento activado térmicamente. Este tipo de transformación puede evitarse por enfriamiento rápido. La recristalización y la transformación masiva entran en esta categoría.

El crecimiento de tipo cooperativo se produce por el desplazamiento coordinado de los átomos. Hablamos de una transformación martensítica cuando los átomos se desplazan (durante la transformación), en promedio, distancias menores que una (1) distancia atómica. Existe una temperatura inicial de la transformación ( $T_s$ ) y una temperatura final ( $T_f$ ) las que son características de cada material. La fracción transformada es función del sobreenfriamiento ( $\Delta T$ ). Los desplazamientos de los átomos son muy veloces y a cada  $\Delta T$ , la fracción transformada correspondiente es alcanzada en forma prácticamente instantánea y, en ese sentido, no es térmicamente activada. Existe, además, una relación de orientación entre los átomos de la fase

madre y de la fase producto, la que es fija para cada transformación martensita asociada a un dado material. La nueva fase transforma en forma de placas o agujas. Esta transformación no tiene difusión asociada y la superficie transformada presenta relieve.

La estructura tipo Widmanstätten se produce por un mecanismo de nucleación y crecimiento; pero la fase producto guarda relación de orientación con la matriz, existiendo relieve en la superficie y una dirección preferencial para el crecimiento. Esto da origen a una morfología acicular o en forma de placas, semejante a las que se producen en la transformación martensita, pero en este caso el crecimiento está gobernado por la difusión de soluto desde o hacia la matriz. Se acepta que el crecimiento se produce asistido por el movimiento de escalones de pocos Å de altura y altamente móviles.

## 2.3 Diagramas de equilibrio

Un “diagrama de equilibrio” o diagrama de fases es una representación gráfica de las variables termodinámicas elegidas, cuando las fases de un sistema se encuentran en equilibrio bajo un conjunto de condiciones dadas[10].

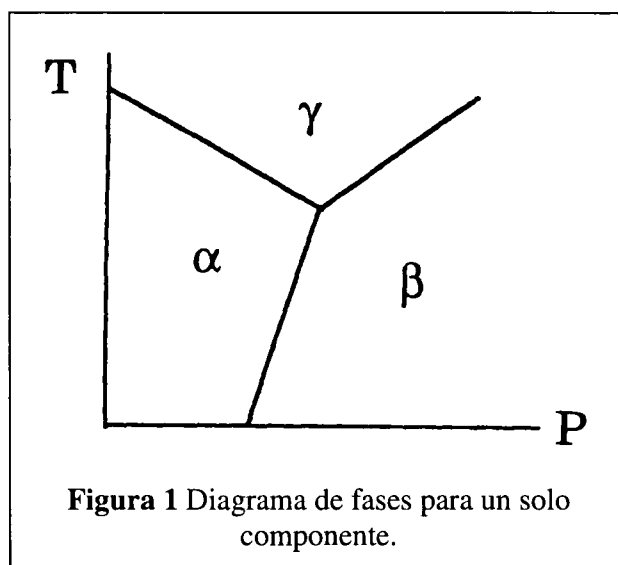
Un sistema en equilibrio queda termodinámicamente determinado cuando se conocen las concentraciones de cada componente en cada una de las fases presentes, la temperatura y la presión.

En el estudio de metales, los diagramas de equilibrio más comunes son los que tienen por variables la temperatura y la composición, considerando la presión constante, en general igual a 1 atmósfera.

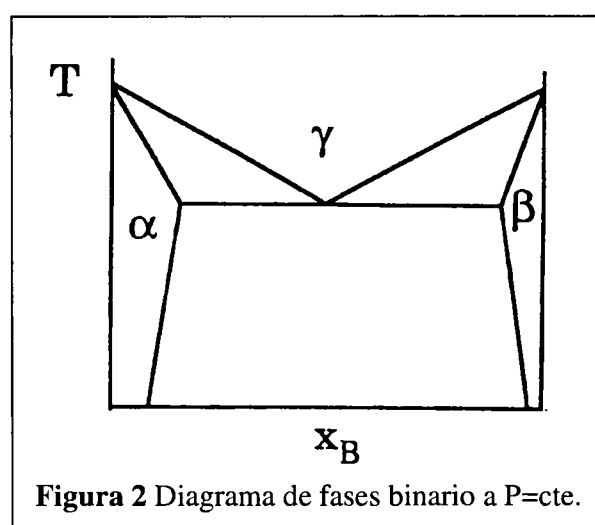
Los diagramas de equilibrio se dibujan en acuerdo con la “Regla de las Fases” de Gibbs, en la cual se indica que el número de fases (F) más el número de grados de libertad (V) es igual al número de componentes (C) más dos (2):

$$F + V = C + 2$$

En la **Figura 1** podemos ver el diagrama correspondiente a un sistema de un solo componente. El campo correspondiente a una fase tiene dos dimensiones ( $V = C + 2 - F = 1 + 2 - 1 = 2$ ), el campo de dos fases tiene una dimensión y el campo correspondiente a tres fases es un punto (invariante).



Para un sistema binario ( $C = 2$ ) necesitamos un diagrama en tres dimensiones, pero lo habitual es presentar los diagramas en una sección de dos dimensiones, generalmente un corte a  $P = \text{cte}$  (**Figura 2**).



2.3.1 Diagramas binarios

Como habíamos indicado anteriormente, para un sistema binario a presión constante, si consideramos como variables la composición y la temperatura, tendremos áreas de una fase y áreas de dos fases. En las regiones de una fase ( $V = 2$ ), la temperatura y la composición varían independientemente (bivalente). En las regiones de dos fases ( $V = 1$ ), si elegimos la temperatura como variable independiente, la composición de las dos fases queda determinada (monovariante). Si tres fases están en equilibrio ( $V = 0$ ), tanto la temperatura como la composición están fijas (invariante).

En un sistema binario hay dos grandes tipos de invariantes:

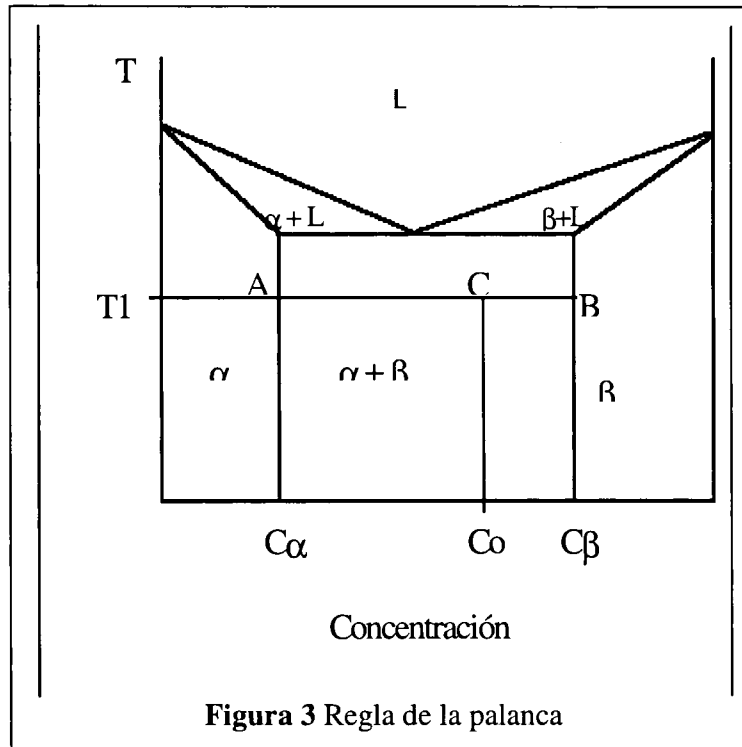
- a) Eutécticos  $\beta \leftrightarrow \alpha + t$
- b) Peritéticos  $\alpha + t \leftrightarrow \beta$

Las tres fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $t$  pueden ser sólidas o líquidas.

|             |              |                              |
|-------------|--------------|------------------------------|
| Eutécticos  | Eutéctico    | $L \leftrightarrow S1 + S2$  |
|             | Monotéctico  | $L1 \leftrightarrow L2 + S1$ |
|             | Eutéctoide   | $S2 \leftrightarrow S1 + S3$ |
| Peritéticos | Peritéctico  | $L + S1 \leftrightarrow S2$  |
|             | Sintéctico   | $L1 + L2 \leftrightarrow S$  |
|             | Peritectoide | $S1 + S2 \leftrightarrow S3$ |

### 2.3.1.a) Regla de la palanca

La regla de la palanca, válida solo para la región bifásica, nos permite conocer la proporción en la que se encuentran las fases. Si en el diagrama de la **Figura 3**, a una temperatura  $T_1$  tenemos en equilibrio la fase  $\alpha$  de composición  $C_\alpha$  y la fase  $\beta$  de composición  $C_\beta$ , es posible establecer la siguiente proporción:



$$\frac{\text{masa de la fase } \alpha, C_\alpha}{\text{masa total de la aleación, } C_o} = \frac{CB}{AB}$$

$$\frac{\text{masa de la fase } \beta, C_\beta}{\text{masa total de la aleación, } C_o} = \frac{AC}{AB}$$

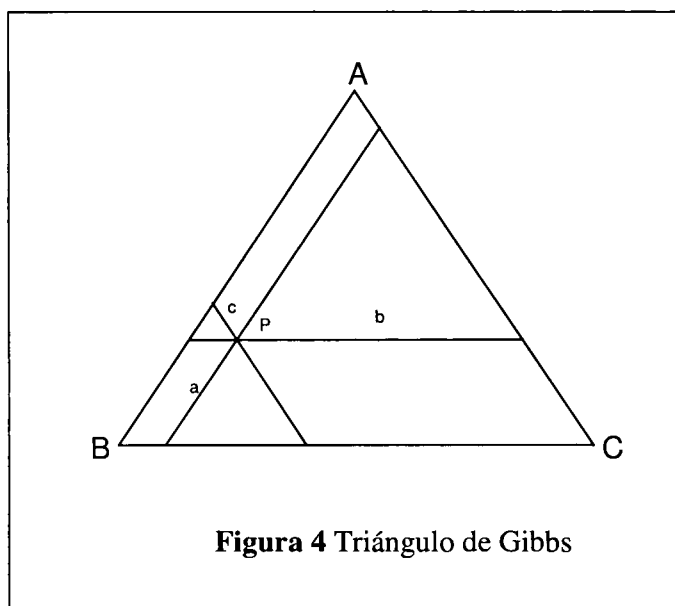
$$\frac{\text{masa de la fase } \alpha, C_\alpha}{\text{masa de la fase } \beta, C_\beta} = \frac{CB}{AC}$$

### 2.3.2 Diagramas ternarios

De la regla de las fases  $F + V = C + 2$  se deduce que para un sistema ternario (tres componentes,  $C = 3$ ), se necesitan cuatro variables externas (temperatura, presión, composición X y composición Y). Para construir un diagrama de fases sería necesario un espacio de cuatro dimensiones. A fin de facilitar su construcción, se considera la presión constante (presión atmosférica) y se construye un diagrama tridimensional, cuyas variables son la temperatura y dos parámetros de concentración. En consecuencia, por la regla de las fases  $F + V = 4$ .

Estos diagramas tridimensionales se construyen, en general, colocando la composición en el plano horizontal y la temperatura en el plano vertical. Se utilizan generalmente secciones bidimensionales (isotérmicas o isoconcentración) por ser más conveniente para su representación gráfica.

Para estas representaciones, se utiliza un triángulo equilátero ("triángulo de Gibbs"). En éste, los tres metales componentes puros se representan en los vértices A, B y C (Figura 4). Las composiciones binarias se representan a lo largo de los lados (AB, BC, CA). Las composiciones ternarias se representan dentro del área del triángulo.



**Figura 4** Triángulo de Gibbs

Para medir la composición de un punto P dentro del triángulo de Gibbs, se dividen los lados del triángulo en 100 partes iguales. La longitud “a” representa el porcentaje del compuesto A, la longitud “b” el porcentaje del compuesto B y la longitud “c” el porcentaje del compuesto C. Para la conveniencia de la lectura, se trazan líneas paralelas dentro del triángulo de Gibbs.

En un diagrama ternario, a presión constante, se debe satisfacer  $F + V = 4$ , por lo tanto:

- 1 -Las regiones de una fase tienen tres grados de libertad: la temperatura y dos composiciones.
- 2 -Las regiones de dos fases tienen dos grados de libertad: la temperatura y un valor de concentración o dos valores de concentración.
- 3 -Las regiones de tres fases tienen un único grado de libertad: la temperatura o un valor de concentración. El equilibrio de tres fases en un sistema ternario ocurre en un intervalo de temperatura, no como en los sistemas binarios que ocurre a una sola temperatura.
- 4 -Las regiones de cuatro fases no tienen grados de libertad. Tanto la temperatura como las composiciones están fijas.

Para los cortes isotérmicos (T constante) se obtiene  $F + V = 3$ , y tenemos:

- 1 -Las regiones de una fase tienen dos grados de libertad: composición X y composición Y.
- 2 -Las regiones de dos fases tienen un único grado de libertad, con un único valor de concentración se completa la descripción de un equilibrio específico.
- 3 -Las regiones de tres fases no tienen grados de libertad.

## 2.4 Estructura y Estabilidad de aleaciones [11]

### 2.4.1 Energía de soluciones sólidas y consideraciones de estabilidad de fases.

La extensión de la solubilidad sólida de las fases, su dependencia con la temperatura y los cambios que son observados en los diagramas de fases son el resultado de la competencia entre numerosas posibles estructuras que podrían ser estables en un dado sistema. Esta competencia está basada en los respectivos valores de la energía libre de Gibbs de cada fase competidora y la variación de esta energía con la temperatura, con la presión, con la composición y con otros posibles parámetros extensivos.

La forma más general de la energía de Gibbs ( $G$ ) puede ser expresada como una función de los parámetros intensivos entalpía ( $H$ ) y entropía ( $S$ ), y la temperatura absoluta ( $T$ )

$$G = H - T S$$

Numerosos factores contribuyen a la entalpía y a la entropía. La principal contribución a la entropía es debida a la mezcla estadística de átomos ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ), pero pueden haber contribuciones adicionales debido a efectos vibracionales ( $\Delta S_{\text{vib}}$ ), distribución de momentos magnéticos, agrupamiento de átomos y varios efectos configuracionales de largo alcance. Nuestro principal interés es, en este punto, la contribución a la entalpía debida a la mezcla de átomos ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) que está relacionada a la energía de interacción entre primeros vecinos y en forma adicional a átomos más distantes en una dada estructura basada en efectos electrónicos, magnéticos y vibracionales. La estimación de los valores de  $\Delta H$ , particularmente para sistemas donde los datos experimentales faltan o son deficientes, son de gran interés para determinar la estabilidad de fases. Los valores semiempíricos de los calores de formación han sido predichos para muchos sistemas por Miedema y colaboradores.[12] y [13].

Fueron Hume-Rothery y sus colaboradores quienes hace más de cincuenta años sentaron las bases para un estudio sistemático de los diagramas de fases [11].

Considerando la teoría básica, la comprensión y predicción de la estabilidad de fases de aleaciones y compuestos, el cálculo de estructura electrónica es un tema de gran importancia en la Ciencia de los Materiales. El primer paso hacia la determinación de una verdadera teoría de diagramas de fase es calcular las energías de las fases involucradas en un sistema binario simple y comparar con valores determinados experimentalmente. Las distintas operaciones que podrían ser realizadas para calcular un diagrama de fases temperatura vs. composición de una aleación binaria son las enumeradas en la **Tabla 2**.

|           |                                                                                                                             |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | Calcular potencial atómico autoconsistente de los componentes.                                                              |
| 2         | Fijar la composición de la aleación.                                                                                        |
| 3         | Asumir una estructura cristalina posible.                                                                                   |
| 4         | Elegir parámetros de red.                                                                                                   |
| 5         | Introducir el potencial atómico en la red y calcular estructura de bandas autoconsistente y energía del estado fundamental. |
| Resultado | Energía Total                                                                                                               |
| 6         | Repetir 4 y 5 para varios valores de constante de red.                                                                      |
| 7         | Repetir 3 a 6 para otras posibles estructuras cristalinas.                                                                  |
| 8         | Repetir 2 a 7 para otra composición.                                                                                        |
| Resultado | $\Delta H$ de las fases posibles como función de la composición                                                             |

**Tabla 2** Esquema de operaciones para cálculo de diagramas de fases

Desde el punto de vista de la estabilidad de fases, el resultado de ese detallado cálculo sería un conjunto de valores suficientemente preciso de las entalpías de las varias fases competidoras y sus variaciones con la composición. El cálculo de los diagramas de fases podría ser el paso siguiente. Claramente, desde este punto de vista la estabilidad de fases, hasta en los cálculos iniciales, representa una tarea monumental. La cantidad de sistemas binarios (>4000), terciarios (>117000) y cuaternarios (>2500000) muestran que contribuciones teóricas son nuestra

única esperanza razonable de encarar sistemas de alto orden en el futuro cercano. Se resumen en la **Tabla 3** un sumario de algunos de los recientes cálculos teóricos que han sido desarrollados.

| Tipo de Cálculo                                                                                 | Cálculo cuantitativo                                                                                 | Ref. Típica                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Semi empírico (densidad de carga, efectos de tamaño y electronegatividad).                      | Entalpía de mezcla.                                                                                  | Miedema y col.<br>Miedema y Niessen                                                      |
| Potenciales de pares.                                                                           | $\Delta H_{\text{transf.}}$ (a 0 °K).                                                                | Machlin                                                                                  |
| Principalmente efectos de banda d.                                                              | Mapas de estructuras y su estabilidad, $\Delta H_f$ .                                                | Pettifor<br>Watson y Bennett<br>Yukawa                                                   |
| Principalmente efectos de valencia                                                              | Estabilidad de aleaciones relacionadas con densidad de estados.                                      | Mott y Jones<br>Brewer<br>Massalski y Mizutani                                           |
| Modelos de variación de racimos ("cluster"),                                                    | orden-desorden<br>$\Delta H_f$ (a 0 °K) de sistemas simples.                                         | de Fontaine<br>R.Kikuchi<br>Williams y col.                                              |
| Cálculo de primeros principios usando distintos potenciales atómicos: DFT, LSDA, KKR-CPA, LMTO. | $\Delta H_{\text{transf}}$ (a 0 °K) estabilidad de componentes ordenados. Diagramas de fases simples | Yin y Cohen<br>Xu y col.<br>Pei y col.<br>Stockes y Winter<br>Haffner<br>Terakura y col. |

**Tabla 3** Sumario de algunos de los recientes cálculos teóricos desarrollados[11].

La mayoría de los modelos existentes tienen dificultad en tratar teóricamente la dependencia de la entalpía con la temperatura. Por ejemplo los cálculos que predicen entalpías a 0 °K (métodos "ab-initio") o a alguna temperatura no definida (modelos semiempíricos), raramente proveen suficiente información acerca de la conducta térmica de las entalpías o de la contribución térmica de la entropía.

## 2.5 Reglas de Hume - Rothery para solución sólida primaria

Las reglas de Hume – Rothery nos indican en que condiciones es más probable encontrar solución sólida primaria.

- 1) Si la diferencia entre los tamaños atómicos de los elementos que forman una aleación excede aproximadamente el 14-15%, la solubilidad sólida será restringida. Esta es la llamada regla del 15%. Es una regla “negativa”, pues indica solamente cuando la formación de solución sólida está restringida. Justificaciones teóricas de esta regla han sido obtenidas a partir de consideraciones de energía de tensión elástica en una solución sólida.
- 2) La formación de compuestos intermedios estables restringirán la solubilidad sólida primaria. La formación de los compuestos intermedios está relacionada con la afinidad química de los elementos participantes y será incrementada cuanto mayor sea la diferencia en las electronegatividades de los 2 componentes. Esta regla es conocida como efecto electroquímico.
- 3) Estudios empíricos han demostrado que en muchos sistemas de aleaciones la concentración electromagnética es uno de los factores determinantes de la extensión de la solubilidad sólida y de la estabilidad de ciertas fases intermedias más importantes. Este parámetro es usualmente el número de todos los electrones de valencia por unidad de celda, con tal que todos los sitios atómicos en la estructura estén ocupados. Alternativamente, la concentración electrónica puede ser tomada como la relación entre el número de todos los electrones de valencia por el número de átomos y es señalado como  $e/a$ .

## 2.6 Mapas de estructura [14]

Existe el interés de sistematizar las estructuras cristalinas de componentes binarios y ternarios en mapas bidimensionales de estructuras. Estos mapas separan los dominios característicos de diferentes estructuras cristalinas correspondientes a una dada estequiometría

$AB_n$ . Estos mapas son usualmente contruidos por medio de la caracterización de cada componente por coordenadas. Estas coordenadas pueden ser por ejemplo: los radios de los orbitales  $s$  y  $p$   $r_s$  y  $r_p$  que son tomados para definir la escala dual  $X = |r_s - r_p|$  e  $Y = r_s + r_p$ . Alternativamente, también han sido usados el número de electrones de valencia por átomo  $N$  y la electronegatividad.

Una sistemática caracterización de estructuras cristalinas es la realizada por Pettifor[15], quien propone la construcción de mapas de estructuras. Pettifor define una coordenada fenomenológica que provee una buena separación de estructuras para los datos empíricos en sistemas binarios de una dada estequiometría  $A_nB_m$ (Figura 5). Construye esta coordenada fenomenológica ( $M$ ) [16] denominada número de Mendeleev, reordenando la tabla periódica, como muestra la Figura 6, y extiende este trabajo a fases ternarias y pseudobinarios usando el promedio de dicha coordenada.

Si se asume que una adición ternaria o cuaternaria  $C$  y  $D$  reemplazará preferentemente los sitios  $A$  y  $B$  respectivamente, entonces la aleación  $(A_xC_{1-x})(B_yD_{1-y})_3$  puede ser vista como el pseudobinario  $\overline{AB}_3$  caracterizado por el número de Mendeleev promedio  $\overline{M}_A = xM_A + (1-x)M_C$  y  $\overline{M}_B = yM_B + (1-y)M_D$ .

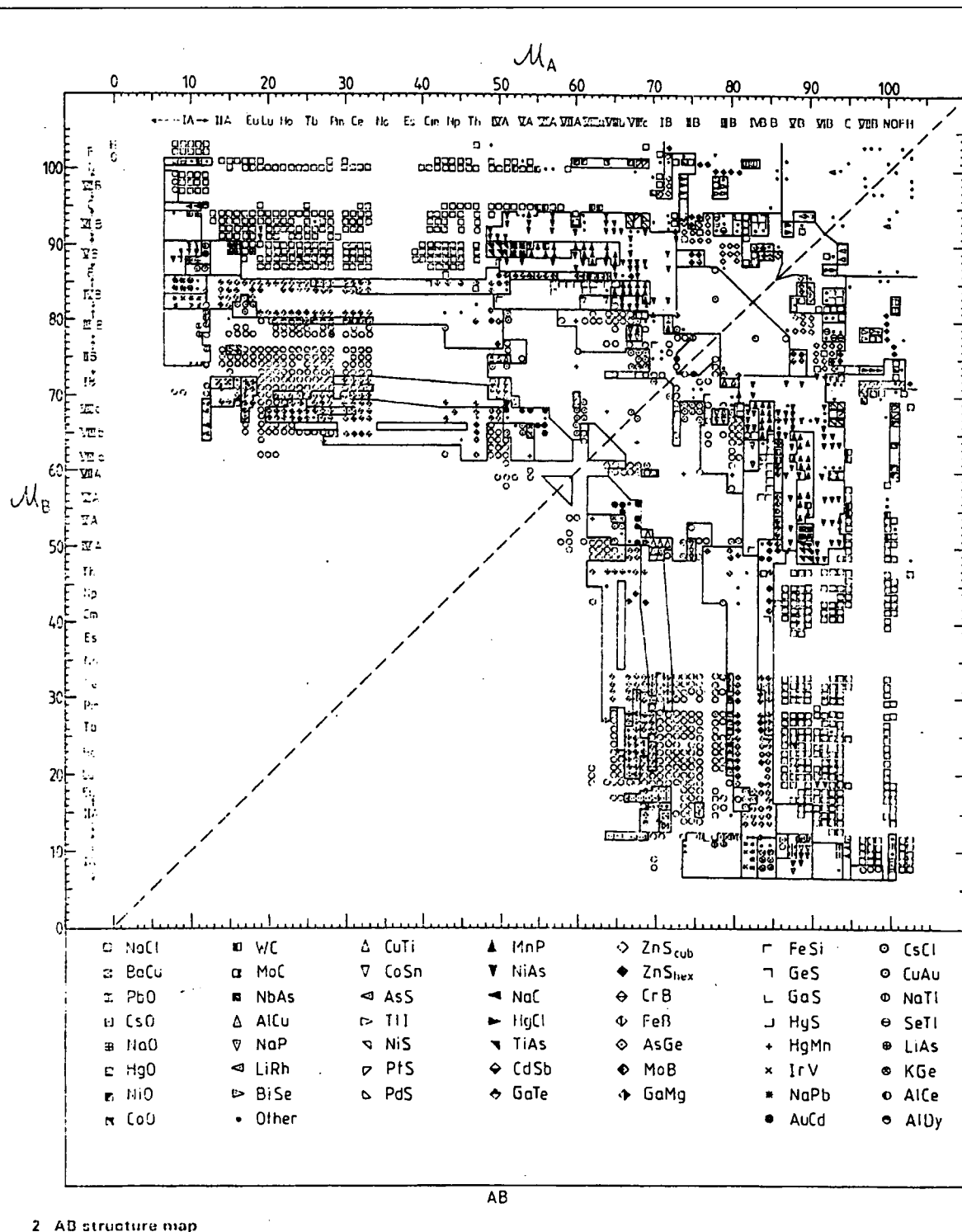


Figura 5 Mapa de estructuras para AB, Pettifor [16]

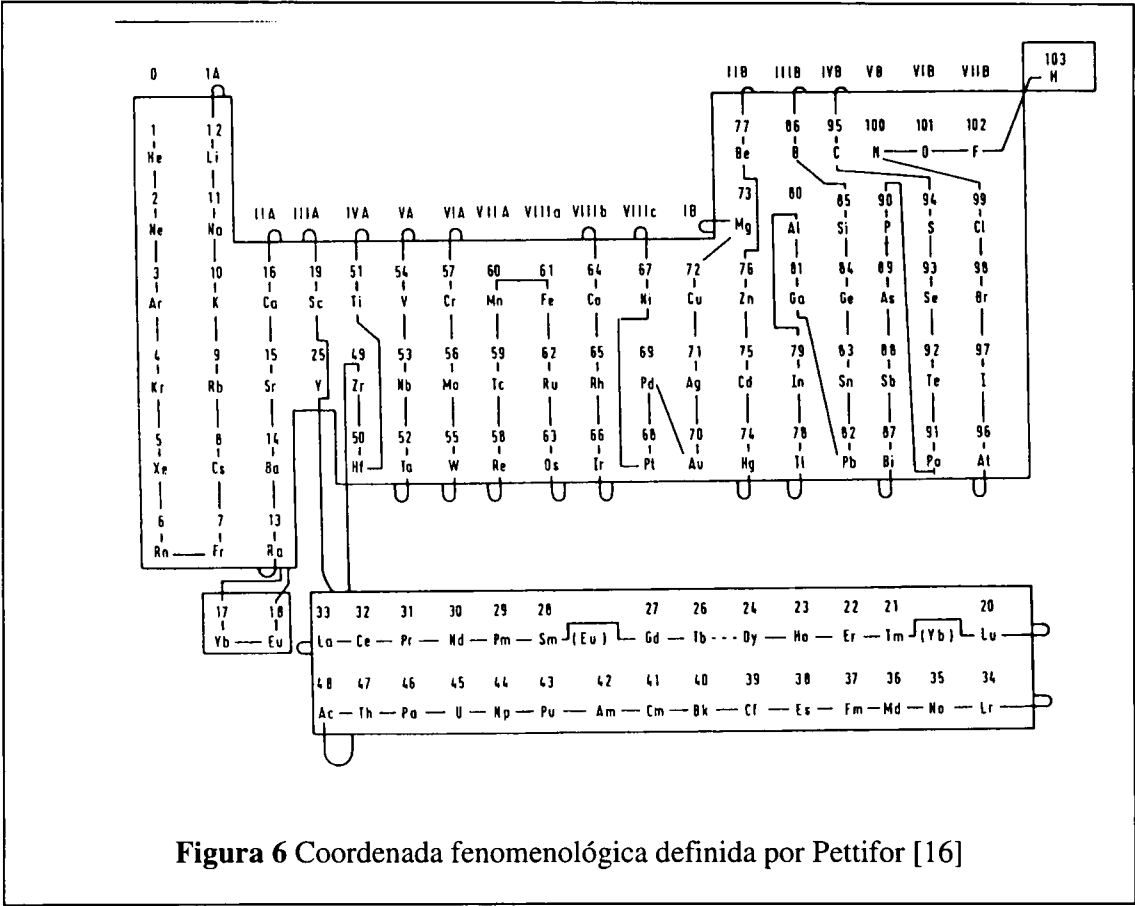


Figura 6 Coordenada fenomenológica definida por Pettifor [16]

## 2.7 Guía para el cálculo de incertidumbres

Cuando se informa el resultado de medición de una magnitud física, es necesario proporcionar alguna indicación cuantitativa de la calidad del resultado, de tal manera de poder evaluar su confiabilidad. Por lo tanto, es necesario implementar un procedimiento fácil de usar y aceptado de manera general para caracterizar la calidad del resultado de una medición; es decir, para evaluar y expresar su incertidumbre [18]. La incertidumbre define el intervalo dentro del cual se estima que el valor real de la propiedad medida se sitúe, generalmente con un dado nivel de confianza [17]. Asimismo, para el Vocabulario Internacional de Metrología, la incertidumbre es el parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

La necesidad de lograr un método para la estimación de la incertidumbre que sea universal, internamente consistente y transferible, llevó a que distintas organizaciones internacionales lideradas por ISO y el Bureau Internacional de Pesas y Medidas publicaran en 1993, luego de quince años de trabajo, una guía para el cálculo de la incertidumbre (GUM) [18]. Esta guía ha sido el marco a partir del cual distintos organismos nacionales o regionales (NIST [19], European Accreditation [20]) publicaron sus versiones, siempre en cumplimiento con dicha guía. Asimismo, a nivel nacional existe una traducción de la Guía realizada por el CEFIS-INTI [21] y una norma IRAM [22].

Los pasos a seguir para la determinación de la incertidumbre según la guía son:

1. Expresar matemáticamente el mensurando
2. Determinar los valores estimados por análisis estadístico u otro método
3. Evaluar la incertidumbre standard de cada estimación

4. Evaluar las covarianzas asociadas a cualquier argumento correlacionado
5. Determinar la incertidumbre standard combinada
6. Determinar la incertidumbre expandida

Los términos que introduce la guía son:

**Incertidumbre estandar ( $u(x_i)$ ):** Incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estandar.

**Incertidumbre estandar combinada ( $u_c(y)$ ):** Incertidumbre estandar de los resultados de una medición cuando los resultados son obtenidos desde los valores de un número de otras cantidades, igual a la suma cuadrática de los componentes.

**Incertidumbre expandida ( $U$ ):** Cantidad que define un intervalo dentro del cual el resultado de una medición tiene una probabilidad de encontrarse (usualmente 95%).

**Factor de cobertura ( $k$ ):** Factor numérico usado como un multiplicador de la incertidumbre standard combinada para obtener una incertidumbre expandida.

## Capítulo 3 Antecedentes

### 3.1 Elementos puros

#### 3.1.1 El Circonio (Zr)

El circonio es un elemento de transición que pertenece al grupo IVA de la tabla periódica. Presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta$ Zr) entre 863°C y el líquidus (1855°C); una estructura hexagonal compacta ( $\alpha$ Zr) debajo de los 863°C; una fase  $\omega$  debajo de los 863°C que se obtiene a altas presiones ( $> 2\text{GPa}$ )[23] y una fase cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta'$ ) a temperatura ambiente a muy altas presiones ( $>30\text{GPa}$ )[24].

#### 3.1.2 El Niobio (Nb)

El niobio es un elemento que pertenece al grupo VA de la tabla periódica. Presenta una estructura tipo cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta$ Nb) y funde a 2469°C.

#### 3.1.3 El Estaño (Sn)

El estaño es un elemento perteneciente al grupo IVB de la tabla periódica. Tiene una estructura tipo diamante ( $\alpha$ Sn) por debajo de los 13°C y una estructura tetragonal centrada en el cuerpo ( $\beta$ Sn) desde 13°C hasta la temperatura de fusión, 231°C.

### 3.1.4 El Hierro (Fe)

El hierro es un elemento de transición del grupo VIII Bde la tabla periódica. Presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (ccc) denominada  $\alpha$ , desde baja temperatura, y hasta los 912°C, una estructura cúbica centrada en las caras (cc) denominada  $\gamma$ , desde 912°C hasta 1394°C y una estructura de alta temperatura ccc ( $\delta$ ) desde 1394°C hasta el punto de fusión a los 1538°C. A temperaturas menores que 500°C y presiones mayores que 10GPa, presenta una fase hexagonal compacta ( $\epsilon$ ). La fase  $\alpha$  es ferromagnética con una temperatura de Curie  $T_c=770^\circ\text{C}$ .

## 3.2 Sistemas Binarios ZrNb, ZrSn, SnNb, ZrFe y ZrO

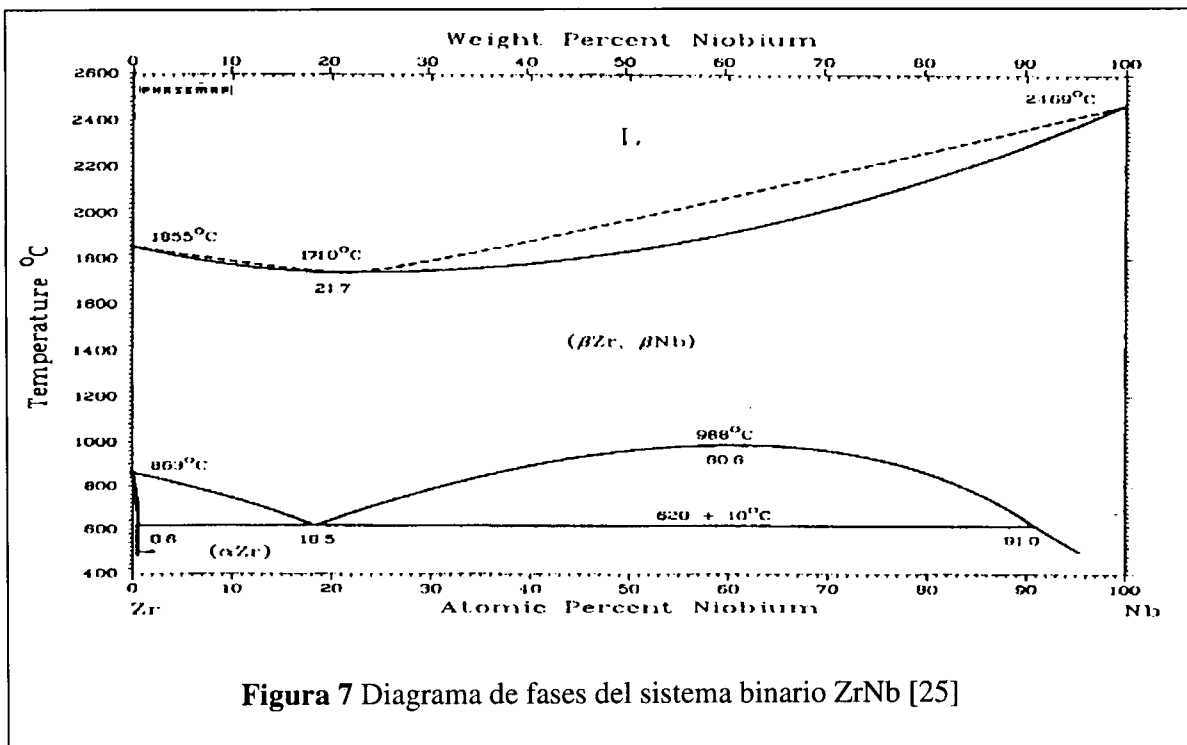
### 3.2.1 Sistema binario ZrNb

El diagrama de equilibrio del sistema Zr-Nb (Figura 7) en la región correspondiente al estado sólido presenta [25] una fase cúbica centrada en las caras ( $\beta$ ), que a altas temperaturas se extiende desde 0 % at. Nb hasta 100 % at. Nb y que a bajas temperaturas presenta un punto de miscibilidad crítico (988°C y 60,6 % at. Nb) y su correspondiente región de miscibilidad ( $\beta\text{Zr} + \beta\text{Nb}$ ). Asimismo, presenta una reacción monotectoide ( $\beta\text{Zr}$ )  $\leftrightarrow$  ( $\alpha\text{Zr}$ ) + ( $\beta\text{Nb}$ ) a  $T=620^\circ\text{C}$  y  $c=18,5$  % at Nb, dando lugar a la coexistencia de la fase hexagonal compacta ( $\alpha\text{Zr}$ ) con la cúbica centrada en las caras ( $\beta\text{Nb}$ ) desde 620°C y hacia las bajas temperaturas. A la temperatura monotectoide  $T=620^\circ\text{C}$ , la composición de la fase  $\alpha\text{Zr}$  es  $c=0,6$  %at. Nb y de la fase  $\beta\text{Nb}$  es  $c=91,0$  %at. Nb.

El punto de fusión para el Zr puro es de 1855°C y para el Nb puro es de 2469°C. El punto más bajo en la línea de líquidus del Zr-Nb es de 1740°C para 21,7 % at Nb.

La solubilidad del Nb en la fase  $\alpha$ Zr es de hasta un 0,6 %at. Nb. La contaminación con oxígeno aumenta esta solubilidad para 1370 ppm de O de 0,6 a 1,1 % at. Nb.

Asimismo, y en forma metaestable, se encuentra la fase  $\omega$ , que puede ser producida por templado rápido desde alta temperatura (fase  $\beta$ ) hasta temperatura ambiente o bien sometiendo a alta presión, a aleaciones con distinto contenido de Nb.



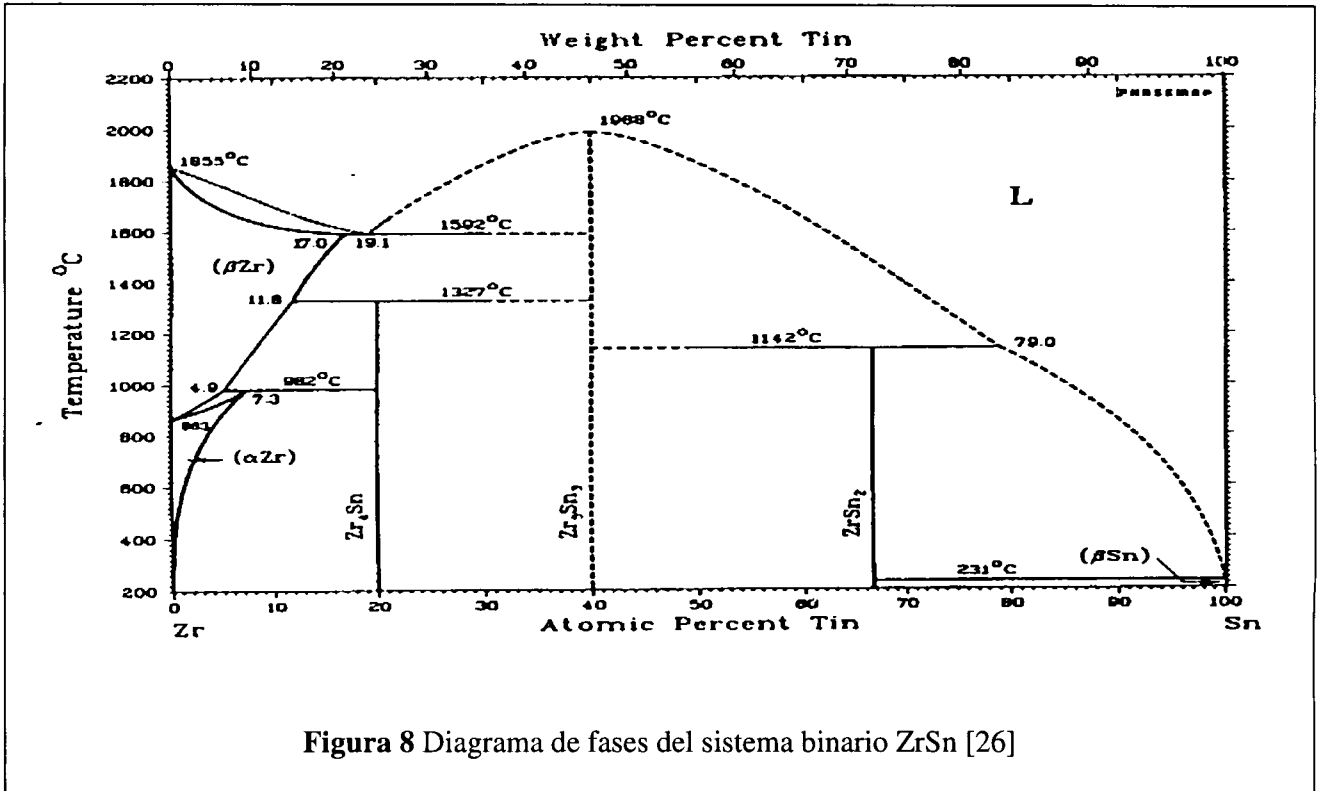
### 3.2.2 Sistema binario ZrSn

Para el estudio del sistema binario ZrSn (Figura 8) se tomará como principal fuente la revisión del diagrama de fases realizado por Abriata, Bolcich y Arias en 1983[26].

Las principales características de este sistema son:

- 1) Una solución sólida terminal de estructura cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta$ Zr) con una solubilidad máxima de estaño del 17 % at. a los 1500°C.
- 2) Una reacción eutéctica  $L \leftrightarrow (\beta\text{Zr}) + (\text{Zr}_5\text{Sn}_3)$  a los 1592°C y 19,1 % at. de Sn.

- 3) El compuesto estequiométrico ( $Zr_4Sn$ ) a 20 % at. Sn, y que se forma a los 1327°C.
- 4) La reacción peritectoide ( $\beta Zr$ ) + ( $Zr_5Sn_3$ )  $\leftrightarrow$  ( $Zr_4Sn$ ) a 1327°C y 20 % at. Sn.



- 5) La solución sólida terminal de estructura hexagonal compacta ( $\alpha Zr$ ) con una solubilidad máxima de 7,3 % at. Sn a 982°C.
- 6) La reacción peritectoide ( $\beta Zr$ ) + ( $Zr_4Sn$ )  $\leftrightarrow$  ( $\alpha Zr$ ) a 982°C y 7,3 % at. Sn.
- 7) Compuesto estequiométrico ( $Zr_5Sn_3$ ) ubicado en el 40 % at. Sn, estable a baja temperatura y que funde congruentemente a los 1988°C.
- 8) El compuesto estequiométrico ( $ZrSn_2$ ) formado a los 1142°C y ubicado en el 66,7 % at. Sn.
- 9) La solución sólida terminal tetragonal centrada en el cuerpo ( $\beta Sn$ ) con una solubilidad prácticamente despreciable de Zr.
- 10) La reacción eutéctica o peritética que relaciona las fases líquida, ( $\beta Sn$ ) y ( $ZrSn_2$ ) a los 231°C con una solubilidad máxima de Zr menor del 0,5 % at.

11) La reacción peritética  $(Zr_5Sn_3) + L \leftrightarrow (ZrSn_2)$  a los 1142°C.

A partir de los trabajos realizados por Roberti [27], se proponen modificaciones en el diagrama Zr-Sn para la región rica en Zr, las que están resumidas en la Tabla 4.

| Reacción                                      | Revisión Abriata |          | Tesis Roberti |          |
|-----------------------------------------------|------------------|----------|---------------|----------|
|                                               | T (°C)           | % at. Sn | T (°C)        | % at. Sn |
| $L \leftrightarrow \beta Zr + Zr_5Sn_3$       | 1592             | 19,1     | >1610         | 19,4     |
| $\beta Zr + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$  | 1327             | 20,0     | 1340          | 20,0     |
| $\beta Zr + Zr_4Sn \leftrightarrow \alpha Zr$ | 982              | 7,3      | 955           | 7,5      |
| Solubilidad máxima de Sn en $\beta Zr$        | 1592             | 17,0     | 1610          | 16,2     |
| Solubilidad máxima de Sn en $\alpha Zr$       | 982              | 7,3      | 955           | 7,5      |

**Tabla 4** Diferencias entre la propuesta de Abriata [26] y la de L.Roberti [27].

### 3.2.2.a) Zircaloy-2 y Zircaloy-4 (Zry-2 y Zry-4)<sup>(1)</sup>

En el Zry-2 el límite superior de la región  $\alpha Zr$  varía entre 780°C y 810°C, y el límite inferior de la región  $\beta Zr$  entre 980°C y 1000°C. Asimismo, los precipitados se forman a los 840°C [28].

Los precipitados identificados en el Zry-2 y en el Zry-4 son del tipo [29]  $Zr(Cr,Fe)_2$  en dos variantes, hexagonal y cúbico, dependiendo de la relación Cr/Fe en ellos. En el Zry-2, además, existen precipitados del tipo  $Zr_2(Fe,Ni)$ .

Presumiblemente, en ambas aleaciones existan escasos y muy pequeños precipitados del tipo  $Zr_3Fe$ .

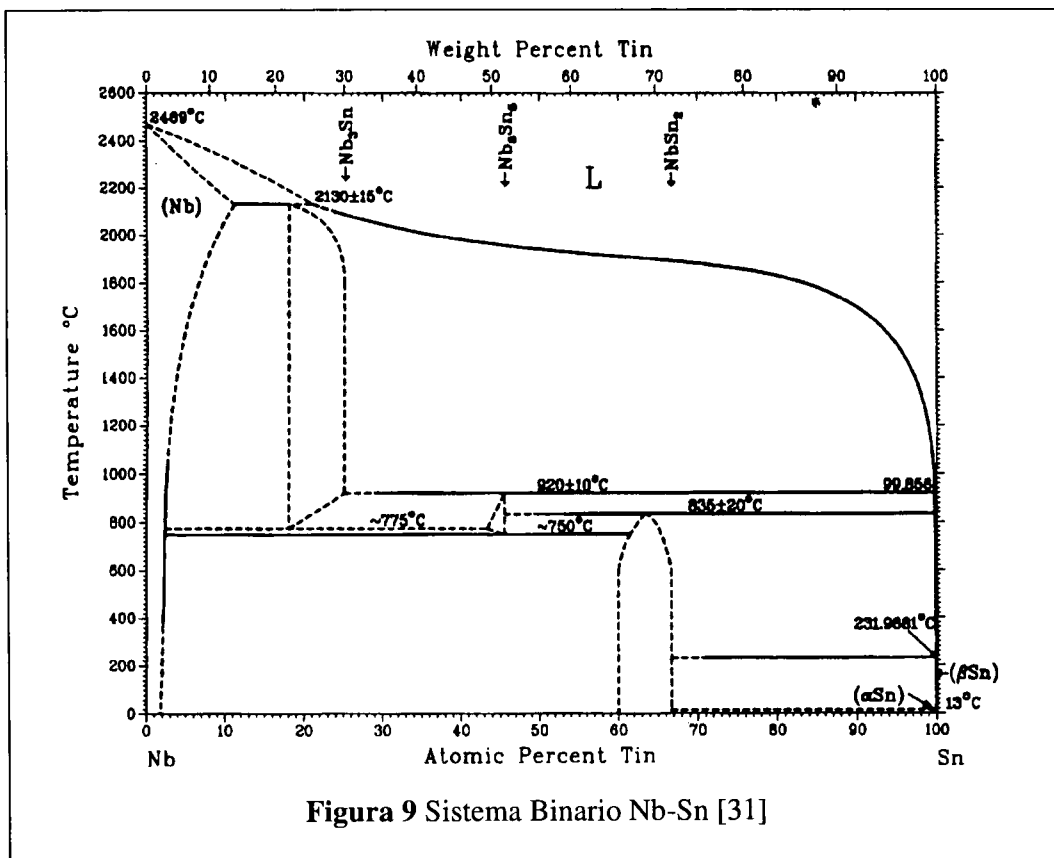
En el Zry-4 la temperatura a la que se forman los precipitados del tipo de  $Zr(Fe,Cr)_2$  es de  $835 \pm 5$  °C [30].

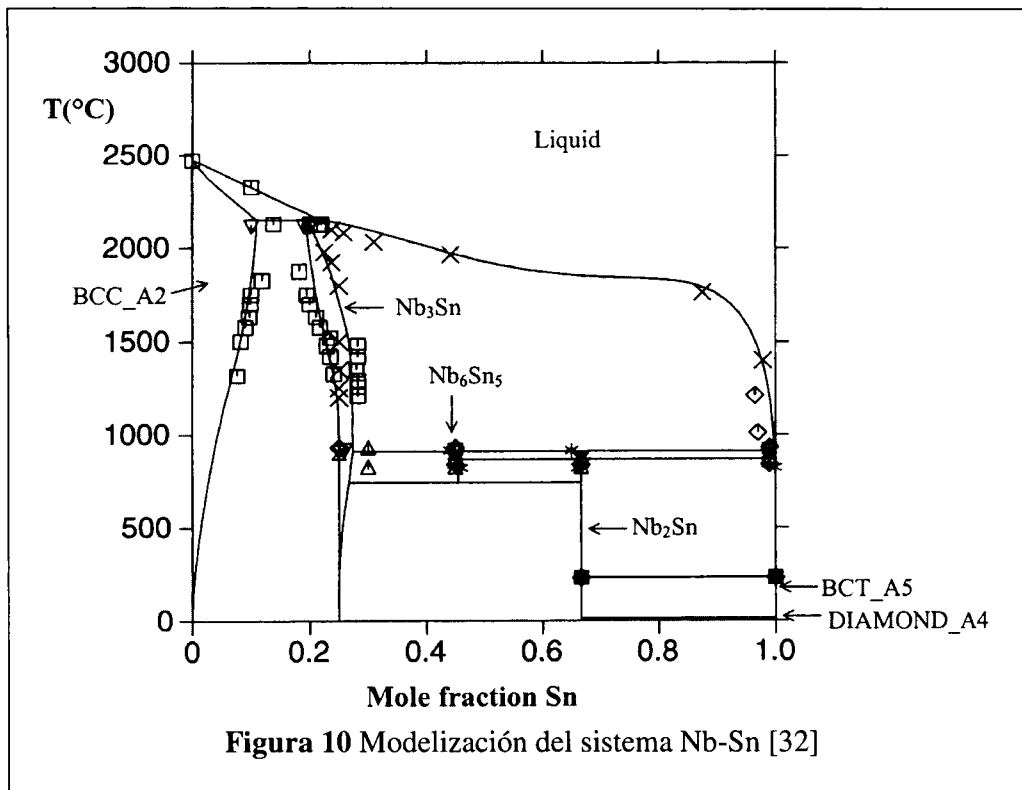
<sup>1</sup> Zry-2 (Zr-(1,2-1,7)Sn-(0,07-0,2)Fe-(0,05-0,15)Cr-(0,03-0,08)Ni)%peso

Zry-4 (Zr-(1,2-1,7)Sn-(0,18-0,24)Fe-(0,07-0,13)Cr)%peso

### 3.2.3 Sistema binario SnNb

Podemos observar en el diagrama del sistema Sn-Nb (Figura 9) tres fases intermetálicas  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  (A15) tipo  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  tipo  $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$  y  $\text{NbSn}_2$  fase de Laves (C15) tipo  $\text{MgCu}_2$ . En el 2001 Toffolon y col. publicaron (Figura 10) una modelización de este sistema, en la cual la principal diferencia era la estabilidad a baja temperatura de la fase  $\text{Nb}_3\text{Sn}$





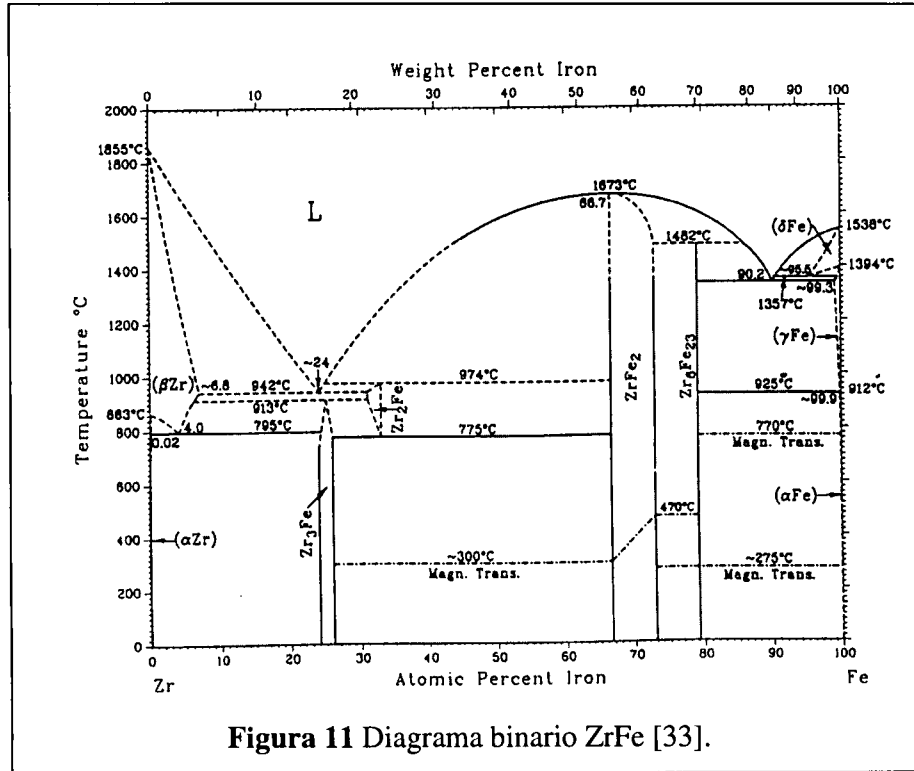
### 3.2.4 Sistema binario ZrFe

Para el estudio del sistema binario ZrFe se tomó como principal fuente la revisión del diagrama de fases realizado por Arias, Granovsky y Abriata en 1993 [33] (Figura 11).

Las principales características de dicho diagrama son:

- 1) La solución sólida terminal cúbica centrada en el cuerpo ( $\beta$ Zr).
- 2) La solución sólida terminal de estructura cristalina hexagonal compacta ( $\alpha$ Zr).
- 3) Las cuatro fases intermedias  $Zr_3Fe$ ,  $Zr_2Fe$ ,  $ZrFe_2$  y  $Zr_6Fe_{23}$ .
- 4) La solución terminal cúbica centrada en el cuerpo de alta temperatura ( $\delta$ Fe) con máxima solubilidad de Zr del 4,5 % at a 1357°C.
- 5) La solución sólida terminal cúbica centrada en las caras ( $\gamma$ Fe) que muestra una solubilidad máxima de 0,7 % at de Zr a 1337°C.

- 6) La solución sólida terminal cúbica centrada en el cuerpo de baja temperatura ( $\alpha\text{Fe}$ ) cuya solubilidad máxima de Zr está estimada en 0,1 % at a 925°C.



### Zona rica en Zr

En la zona rica en Zr del diagrama de fases, se produce una reacción eutécticoide  $(\beta\text{Zr}) \leftrightarrow (\alpha\text{Zr}) + (\text{Zr}_3\text{Fe})$  a los 4,0 % at. Fe a 795°C. Las composiciones de  $\alpha\text{Zr}$  y  $\text{Zr}_3\text{Fe}$  en la relación eutécticoide son de 0,02 % at. Fe y de 24,0 % at. Fe, respectivamente.

La máxima solubilidad de Fe en  $(\beta\text{Zr})$  es de 6,8 % at. de Fe a la temperatura de la reacción eutéctica de 942°C,  $L \leftrightarrow (\beta\text{Zr}) + (\text{Zr}_2\text{Fe})$ .

### Fases intermedias

El rango de composición de la fase intermedia  $\text{Zr}_3\text{Fe}$  es de 24,0 a 26,8 % at. de Fe y la temperatura de la reacción peritectoide  $(\beta\text{Zr}) + (\text{Zr}_2\text{Fe}) \leftrightarrow (\text{Zr}_3\text{Fe})$  es de 913°C.

El  $\text{ZrFe}_2$  es estable en el rango de composición entre 66 y 72,9 % at. de Fe, funde congruentemente en la composición estequiométrica a los  $1673^\circ\text{C}$  y tiene una transición ferromagnética dependiente de la composición en el rango de temperatura entre  $300$  y  $470^\circ\text{C}$ . Esta es una fase de Laves con estructura C15.

Posteriormente a esta revisión Okamoto [34] planteó algunas diferencias entre la revisión y el trabajo por publicado por Bhanumurthy [35] (Tabla 5) sobre los siguientes puntos:

| Reacción                                                                                     | Temp.<br>[33]       | Temp.<br>[34]       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Eutéctica<br>$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{Zr} + \text{Zr}_2\text{Fe}$                | $942^\circ\text{C}$ | $948^\circ\text{C}$ |
| Peritectoide<br>$\beta\text{Zr} + \text{Zr}_2\text{Fe} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe}$ | $913^\circ\text{C}$ | $940^\circ\text{C}$ |

**Tabla 5** Diferencias entre la revisión del sistema binario  $\text{ZrFe}$  y el trabajo de Bhanumurthy.

Okamoto, además, modificó el rango en temperaturas de la fase  $\text{Zr}_2\text{Fe}$ , ubicándolo desde baja temperatura hasta  $974^\circ\text{C}$ . En la revisión de Arias la fase se ubica entre  $974^\circ\text{C}$  y  $775^\circ\text{C}$ .

### 3.2.5 Fases de Laves

Las aleaciones formadas por metales de transición presentan dos grandes tipos de estructuras cristalográficas: las más comunes, geométricamente compactas (GC), hexagonal compacta (hc) y cúbica centrada en las caras (cc) y la relacionada con ellas, cúbica centrada en el cuerpo (ccc); y las topológicamente compactas (TC), donde átomos particulares están rodeados por poliedros de coordinación de 12, 13, 14, 15 o 16 caras.

Las fases de Laves son una familia de fases TC, que involucran un gran número de intermetálicos en sistemas binarios o pseudobinarios del tipo  $AB_2$ , siendo la relación entre los radios  $R_A/R_B$  de aproximadamente 1.225, y presentan una de las tres siguientes estructuras: cúbica del tipo  $MgCu_2$  (C15); hexagonal del tipo  $MgZn_2$  (C14) o hexagonal del tipo  $MgNi_2$  (C36) (el parámetro de red  $c$  del tipo  $MgNi_2$  es el doble que el correspondiente al tipo  $MgZn_2$ ).

### 3.2.6 Sistema binario ZrO

Para el sistema binario ZrO (**Figura 12** y Figura 13), hemos tomado la revisión realizada por Abriata y col. [36]. En la región correspondiente al estado sólido presenta:

- La solución sólida terminal bcc ( $\beta Zr$ ), con una solubilidad máxima de O del 10,5 % at. a 1970°C.
- La reacción peritética  $L + \alpha Zr \leftrightarrow \beta Zr$  a 1970°C.
- La solución sólida terminal hcp ( $\alpha Zr$ ), con una solubilidad máxima de O de 35 %at. a 2065°C.
- La reacción eutética  $L \leftrightarrow \alpha Zr + \gamma ZrO_{2-x}$ .
- Punto congruente  $L \leftrightarrow \alpha Zr$  a 2130°C en la composición de 25 %at. O.
- Fases  $\alpha'Zr$  y  $\alpha''Zr$  variantes ordenadas de  $\alpha Zr$ .
- El compuesto no estequiométrico  $ZrO_{2-x}$  con  $0 \leq x \leq 0,44$ . Este compuesto existe en tres formas cristalográficas:
  - La fase  $\alpha ZrO_{2-x}$  de baja temperatura monoclinica.
  - La fase  $\beta ZrO_{2-x}$  de temperatura intermedia, tetragonal
  - La fase  $\gamma ZrO_{2-x}$  de alta temperatura, cúbica

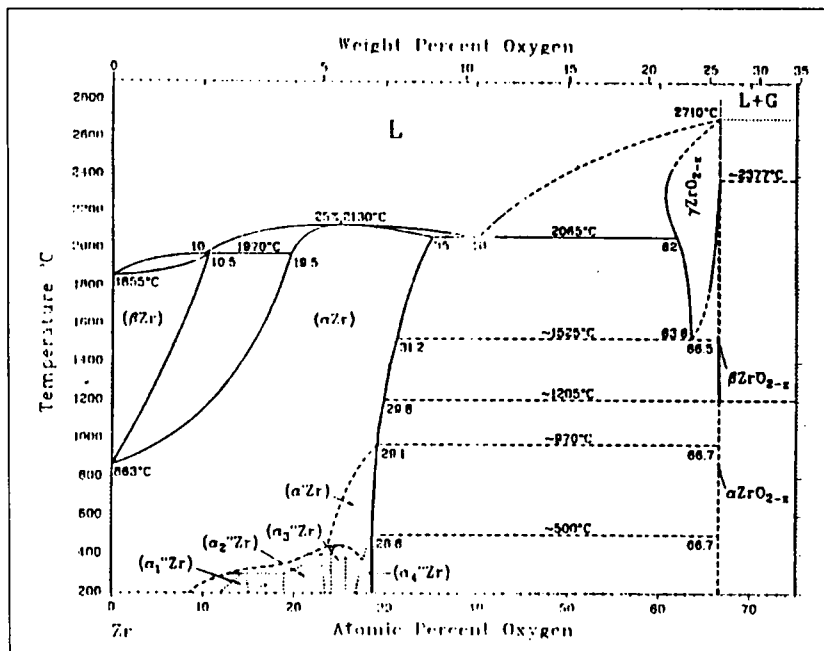


Figura 12 Diagrama binario Zr-O [36]

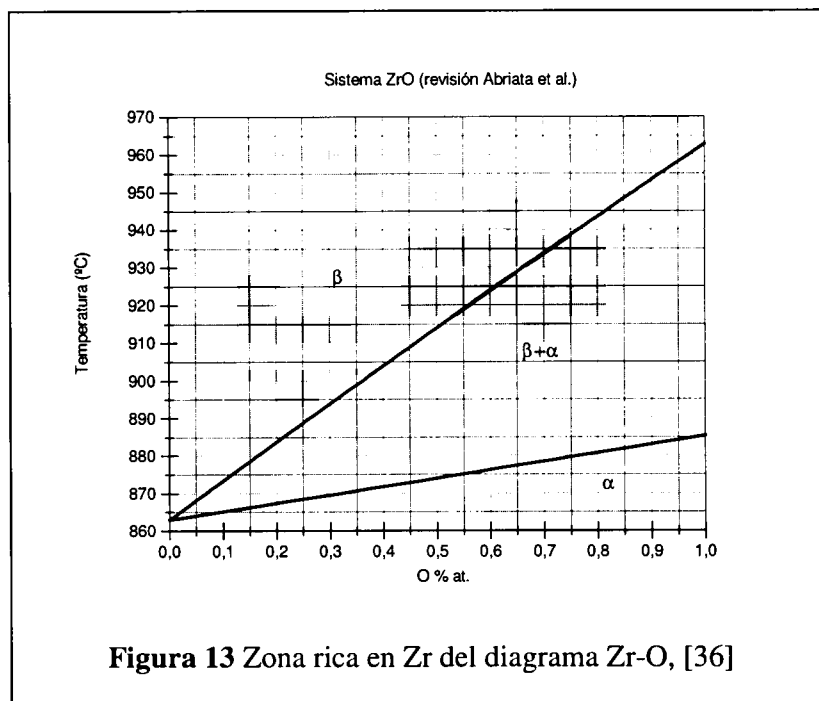


Figura 13 Zona rica en Zr del diagrama Zr-O, [36]

### 3.3 Sistemas ternarios ZrSnNb, ZrNbFe y ZrSnFe

#### 3.3.1 Ternario ZrSnNb

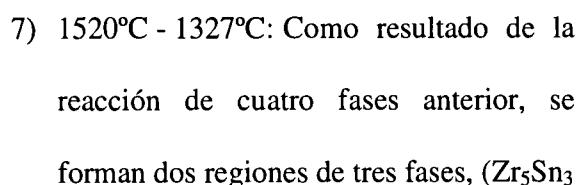
En el trabajo de Ivanov y colaboradores [6] fueron identificadas las fases ( $\alpha$ Zr), ( $\beta$ Zr), ( $\beta$ Nb), ( $Zr_4Sn$ ) y ( $Nb_3Sn$ ); y las reacciones de cuatro fases ( $Nb_3Sn + \beta Zr \leftrightarrow Zr_4Sn + \beta Nb$ ) y ( $Zr_4Sn + \beta Zr \leftrightarrow \beta Nb + \alpha Zr$ ) a 650°C y 620°C respectivamente.

Ivanov y col. realizaron los cortes isotérmicos a 1050°C, 940°C, 850°C, 725°C y 500°C. La adición de Sn en ZrNb causa estabilización de la fase  $\beta$  por templado.

En un trabajo posterior, Korotkova [7] determinó, para regiones distintas en temperatura:

- 1) 2469°C - 2130°C: Región de una fase de solución sólida basada en  $\beta Nb$ ; una fase líquida y una región de dos fases ( $L + \beta Nb$ ).
- 2) 2130°C - 1968°C: Como resultado de la reacción peritética ( $\beta Nb + L \leftrightarrow Nb_3Sn$ ), que ocurre en el sistema binario Nb-Sn a 2130 °C  $\pm$  30 °C, aparece una región de tres fases ( $\beta Nb + L + Nb_3Sn$ ), sumada a la región existente.
- 3) 1988°C - 1855°C: Una región correspondiente al compuesto  $Zr_5Sn_3$  y la región de dos fases ( $Zr_5Sn_3 + L$ ).
- 4) 1855°C - 1740°C: Una región de solución sólida- $\beta$  basada en Zr y una región  $\beta+L$  asociada se suman a las regiones existentes.
- 5) 1740°C - 1592°C: Dos regiones de dos fases ( $\beta Nb + L$ ) y ( $\beta Zr + L$ ) se funden en una sola región de dos fases ( $\beta + L$ ) y una región de una fase de solución sólida  $\beta(ZrNb)$ .

en el sistema binario Zr-Sn sobre la isoterma. Esto provoca la reacción de cuatro fases ( $L + \beta \leftrightarrow Nb_3Sn + Zr_5Sn_3$ ), cuya temperatura fue evaluada en  $1520 \pm 70$  °C.



8) 1327°C - 1320°C: Como resultado de la reacción ( $\beta\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$ ), se forma una región de tres fases ( $\beta\text{Zr} + \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ ) a 1327°C.

9) 1320°C - 1185°C: Una reacción de cuatro fases ( $\text{Zr}_5\text{Sn}_3 + \beta \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{Nb}_3\text{Sn}$ ) a la temperatura de  $1185^\circ\text{C} \pm 135^\circ\text{C}$ .

10) 1185°C - 988°C: Como resultado de la reacción de cuatro fases anterior, se forman dos regiones de tres fases ( $\beta + \text{Nb}_3\text{Sn} + \text{Zr}_4\text{Sn}$ ) y ( $\text{Zr}_4\text{Sn} + \text{Nb}_3\text{Sn} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ ).

11) 988°C - 982°C: En el sistema binario Zr-Nb a 988°C, la región de una fase de solución sólida  $\beta$  basada en Nb-Zr pasa a una región de una fase de solución sólida basada en Nb ( $\beta$ Nb) y Zr ( $\beta$ Zr). Como resultado de esta reacción ( $\beta \leftrightarrow \beta\text{Zr} + \beta\text{Nb}$ ) en el sistema binario Zr-Nb a 988°C, una región de tres fases ( $\beta\text{Zr} + \beta\text{Nb} + \text{Nb}_3\text{Sn}$ ) aparece en la sección isotérmica. Surge la posibilidad de la reacción de cuatro fases ( $\text{Nb}_3\text{Sn} + \beta \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn} + \beta\text{Nb}$ ).

12) 982°C - 650°C: Como resultado de la reacción ( $\beta\text{Zr} + \text{Zr}_4\text{Sn} \leftrightarrow \alpha\text{Zr}$ ) en el sistema binario a 982°C, una región de tres fases ( $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr} + \text{Zr}_4\text{Sn}$ ) se forma sobre la sección isotérmica.

13) 650°C - 500°C: Korotkova propone dos variantes posibles que explicarían la desaparición de la solución sólida- $\beta$  basada en Zr en el ternario Zr-Sn-Nb, y la aparición de la región ( $\alpha$  +  $\beta$  +  $Zr_4Sn$ ) entre los 650°C y los 620°C.

Entre 620°C y 500°C, en la zona rica en Zr se localiza una solución sólida- $\alpha$ , y junto a ésta se encuentran dos regiones de dos fases ( $\alpha Zr$  +  $Zr_4Sn$ ) y ( $\alpha Zr$  +  $\beta Nb$ ).

Por otra parte, tres regiones de tres fases se localizan en el sistema ternario a esta temperatura: ( $\alpha Zr$  +  $\beta Nb$  +  $Zr_4Sn$ ), ( $\beta Nb$  +  $Zr_4Sn$  +  $Nb_3Sn$ ), ( $Zr_4Sn$  +  $Nb_3Sn$  +  $Zr_5Sn_3$ ), y las correspondientes regiones de dos fases.

Asimismo, Korotkova ha presentado cortes isotérmicos a 1000°C, 940°C, 900°C, 800°C, y 720°C (Figura 14 y Figura 15).

### 3.3.1.a) Precipitados en Zirlo

Markelov y col.[37] estudiaron en 1994 la microestructura y la composición de las fases en aleaciones del tipo Zr-(1,17-1,36%p)Sn-(0,97-1,10%p)Nb-(0,20-0,46%p)Fe. En dicho trabajo identificaron precipitados de  $ZrFe_3$  de aproximadamente 1  $\mu m$ , los cuales tienen estructura cúbica con parámetro de red  $a = 1.169$  nm y  $Zr(NbFe)_2$  de aproximadamente 0,10  $\mu m$ , y se caracterizan por microdifracción como partículas con estructura hcp con parámetros  $a = 0.51$  nm y  $c = 0.83$  nm.

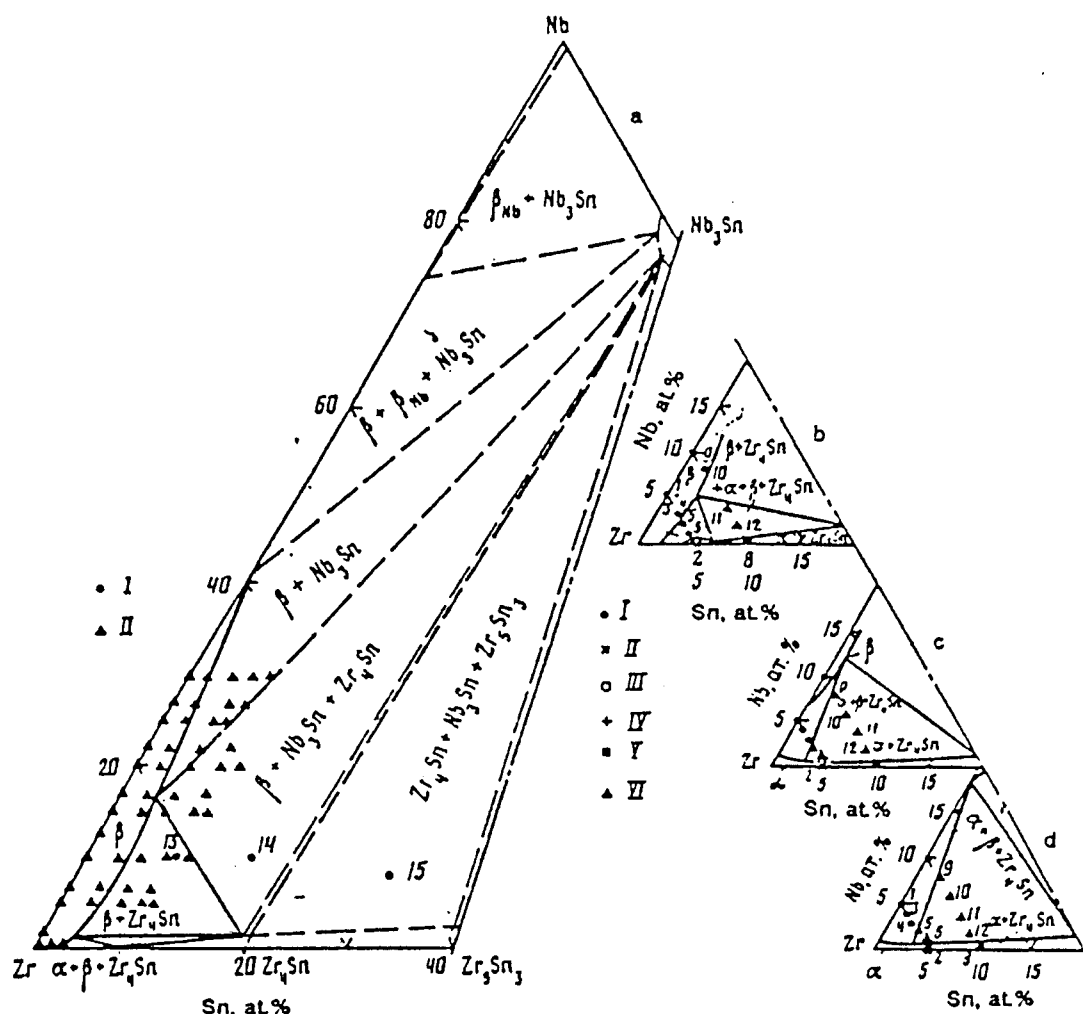


Figura 15 Cortes isotérmicos a 940°C (a), 900°C (b), 800°C (c) y 720°C (d), del diagrama ZrSnNb [7].

Nikulina y col. [38] reportaron en una muestra de composición Zr-1%Sn-1%Nb-0.4%Fe la presencia de precipitados en los cuales se midió la composición por medio de microanálisis de Rayos X, los resultados fueron: (36 a 43 ) % Zr – (35 a 45) % Nb – (20 a 30) % Fe. El análisis por medio de difracción de electrones identificó a los precipitados como del tipo  $(\text{Zr,Nb})_3\text{Fe}$  de estructura ortorrombica ( $a = 0.88 \text{ nm}$ ,  $b = 0.33 \text{ nm}$  y  $c = 1.10 \text{ nm}$ ) o del tipo  $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$  de estructura hexagonal ( $a = 0.51 \text{ nm}$  y  $c = 0.83 \text{ nm}$ ). Asimismo, identificaron precipitados del tipo  $\text{Zr}_4\text{Sn}$  de estructura hexagonal ( $a = 0.7645$  y  $c = 1.2461 \text{ nm}$ ) o  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$  con estructura hexagonal ( $a = 0.85$ ;  $c = 0.58 \text{ nm}$ )

Por otra parte, Shishov y col. [39] encontraron, en una aleación de composición Zr-1,2Sn-1Nb-0.4Fe (% p.), precipitados distintos entre sí en un amplio rango de composición: Zr(30-40%at.)-Nb(30-40%at.)-Fe(15-30%at.). Identificaron por medio de difracción de electrones la fase ortorrómbica del tipo  $Zr_3Fe$ , la fase hexagonal que identifican como  $ZrFe_2$ , ( $a = 0.51$  a  $0.53$  nm,  $c = 0.83$  a  $0.87$  nm) y la fase tetragonal del tipo  $Zr_2Fe$ . Asimismo, indicaron que la radiación estabiliza precipitados de  $(Zr,Nb)_3Fe$  y/o  $Zr(Nb,Fe)_2$ .

### 3.3.2 Ternario ZrNbFe

El sistema ternario ZrNbFe fue estudiado por Korotkova y Alekseeva. En uno de los trabajos estudiaron el rango de temperaturas de  $1600^{\circ}C$  a  $850^{\circ}C$  [40] y en otro trabajo el rango estudiado fue de  $500^{\circ}C$  a  $800^{\circ}C$ [41].

Dividieron el sistema ternario por medio del pseudo binario  $ZrFe_2$ - $NbFe_2$  en dos zonas autónomas:

a) Zr - Nb -  $NbFe_2$  -  $ZrFe_2$

b)  $NbFe_2$  - Fe -  $ZrFe_2$

Korotkova y Alekseeva solo estudiaron la zona a); realizaron los cortes isotérmicos a  $500^{\circ}C$ ,  $650^{\circ}C$ ,  $700^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$ ,  $900^{\circ}C$ ,  $945^{\circ}C$ ,  $1200^{\circ}C$  y la proyección de la superficie del líquido.

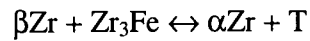
En la zona rica en Zr: observaron una fase ternaria (T) formada por Zr y entre 8 y 10 % at. de Nb y entre 36 y 38 %at. de Fe. Propusieron una serie de reacciones y de temperaturas de formación de la misma.

En la región de 95 % at. de Zr fundieron 6 muestras e identificaron (Tabla 6):

| Fe<br>%at. | Nb<br>% at. | 100hr./800°C                                            | 450hr./700°C                            | 1000hr./500°C                           |
|------------|-------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0          | 5           | $\alpha\text{Zr}, \beta\text{Zr}$                       | $\alpha\text{Zr}, \beta\text{Zr}$       | $\alpha\text{Zr}$                       |
| 5          | 0           | $\alpha\text{Zr}, \beta\text{Zr}, \text{Zr}_3\text{Fe}$ | $\alpha\text{Zr}, \text{Zr}_3\text{Fe}$ | $\alpha\text{Zr}, \text{Zr}_3\text{Fe}$ |
| 4          | 1           | $\beta\text{Zr}, \text{Zr}_3\text{Fe}$                  | $\alpha\text{Zr}, \beta\text{Zr}$       | $\alpha\text{Zr}, \text{T}$             |
| 3          | 2           | $\beta\text{Zr}, \text{Zr}_3\text{Fe}$                  | $\alpha\text{Zr}, \beta\text{Zr}$       | $\alpha\text{Zr}, \text{T}$             |
| 2          | 3           | $\beta\text{Zr}$                                        | $\alpha\text{Zr}, \beta\text{Zr}$       | $\alpha\text{Zr}, \text{T}$             |
| 1          | 4           | $\beta\text{Zr}$                                        | $\alpha\text{Zr}, \beta\text{Zr}$       | $\alpha\text{Zr}$                       |

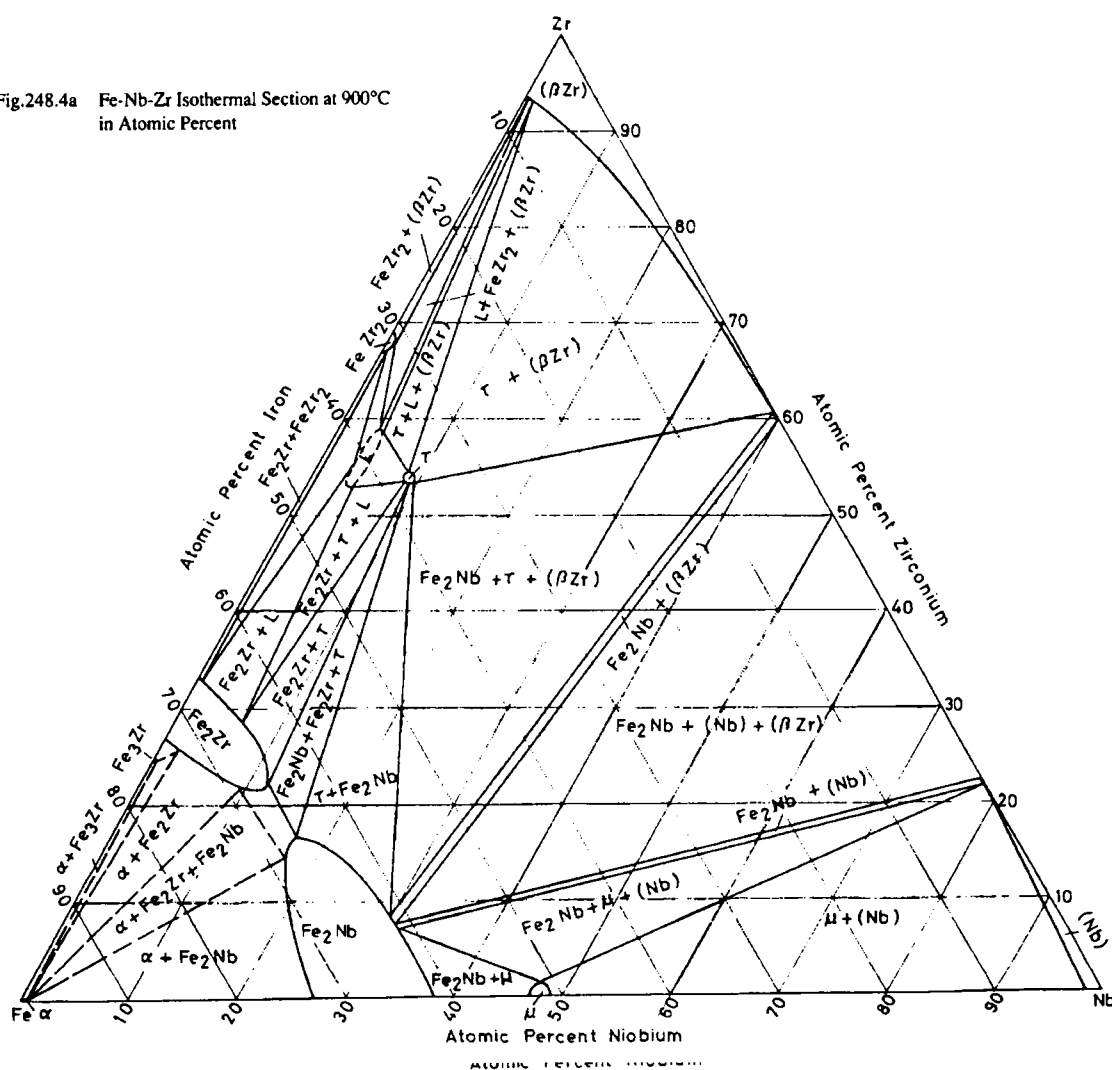
**Tabla 6** Fases identificadas por Korotkova y Alekseeva [40]

Asimismo, propusieron como posibles las siguientes reacciones para la formación de la fase T:



En 1992 Raghavan y col. [42] realizaron una revisión de este diagrama (Figura 16) basada fundamentalmente en los trabajos de Alekseeva y Korotkova [40][41].

**Fig.248.4a Fe-Nb-Zr Isothermal Section at 900°C in Atomic Percent**



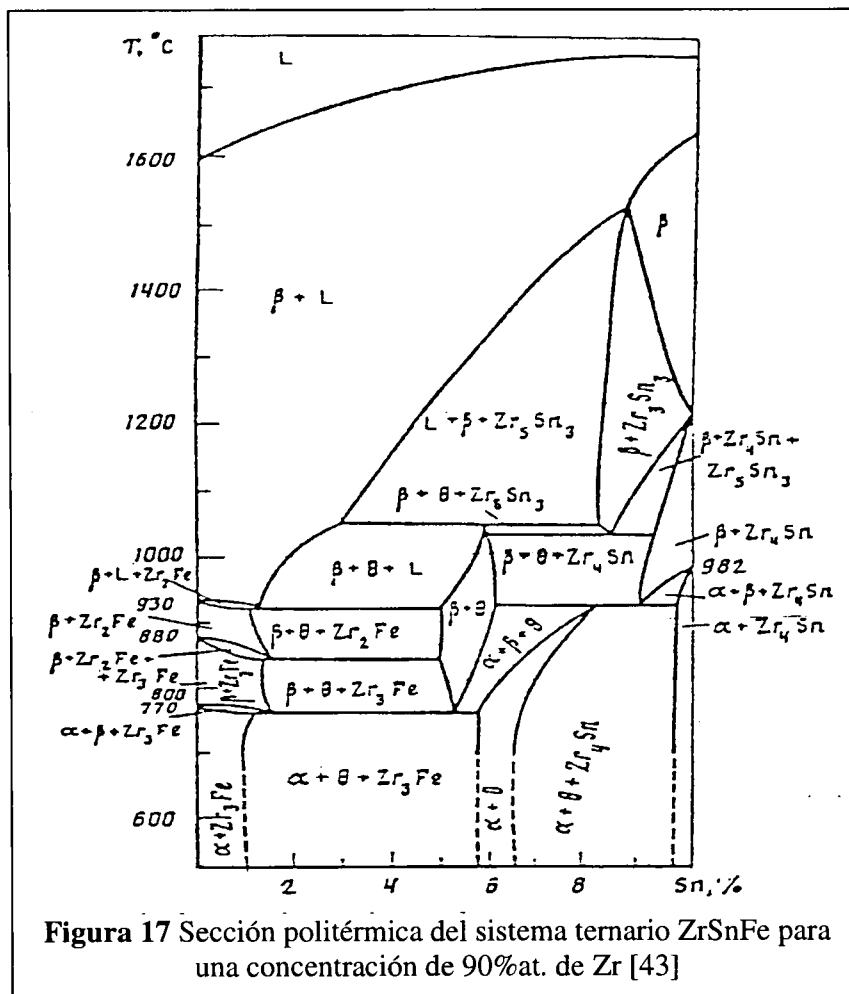
**Figura 16** Revisión del diagrama Zr-Nb-Fe realizada por Raghavan y col. [42]

### 3.3.3 Ternario ZrSnFe

El último trabajo sobre la esquina rica en Zr del sistema ternario ZrSnFe fue realizado por Korotkova [43], anteriormente se realizaron dos trabajos: en 1960 el de Tanner y Levinson [44] y en 1968 el de Kudryavtsev[45].

Una fase ternaria  $\theta$  fue identificada conteniendo 19,1 %at. de Sn y entre 11,6 y 13,1 %at. de Fe, en concordancia con los resultados de Tanner, este último determinó las distancias interplanares de dicha fase, las cuales fueron corroboradas por Korotkova [43].

Asimismo, construye la sección politérmica conteniendo 90% at. de Zr.(Figura 17)

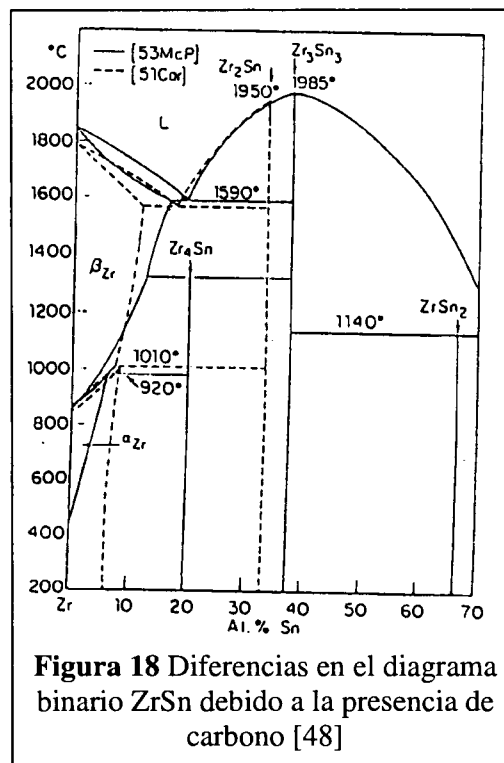


### 3.4 Efecto de intersticiales

Casi todos los metales de la tabla periódica, con la excepción de los nobles y los metales del grupo del platino, tienen una gran afinidad por las impurezas gaseosas conteniendo uno o más de los elementos en forma intersticial (oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrógeno). Para evitar la presencia de estos elementos intersticiales, es necesario tomar precauciones excepcionales durante la preparación y el manipuleo de los materiales.

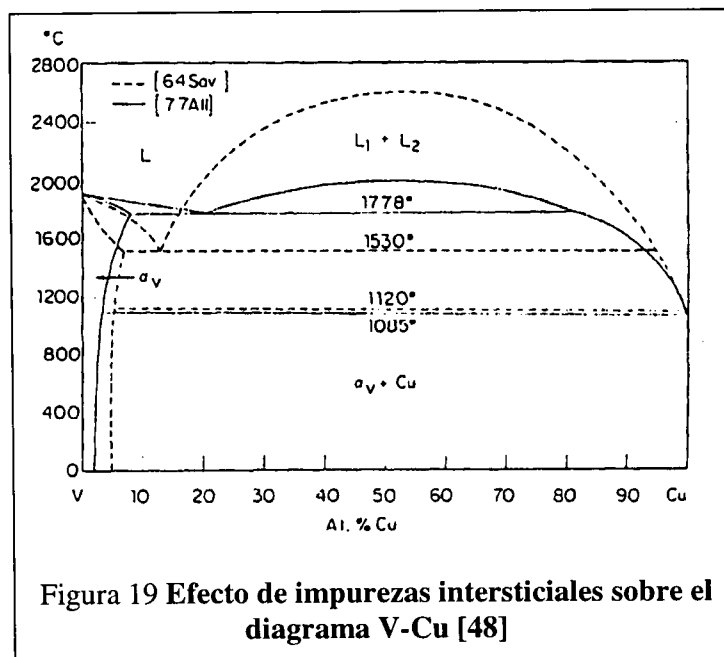
Los efectos de impurezas intersticiales sobre el equilibrio de fases de aleaciones se manifiestan de diferentes formas. Una pequeña cantidad de dicha impureza puede provocar efectos drásticos sobre la posición de un límite de fases de un diagrama de equilibrio o sobre la estabilidad de una fase.

Un ejemplo de desestabilización de una fase que se encuentra en la literatura es el del diagrama de fases del Zr-Sn. Como se muestra en la Figura 18, el diagrama propuesto por

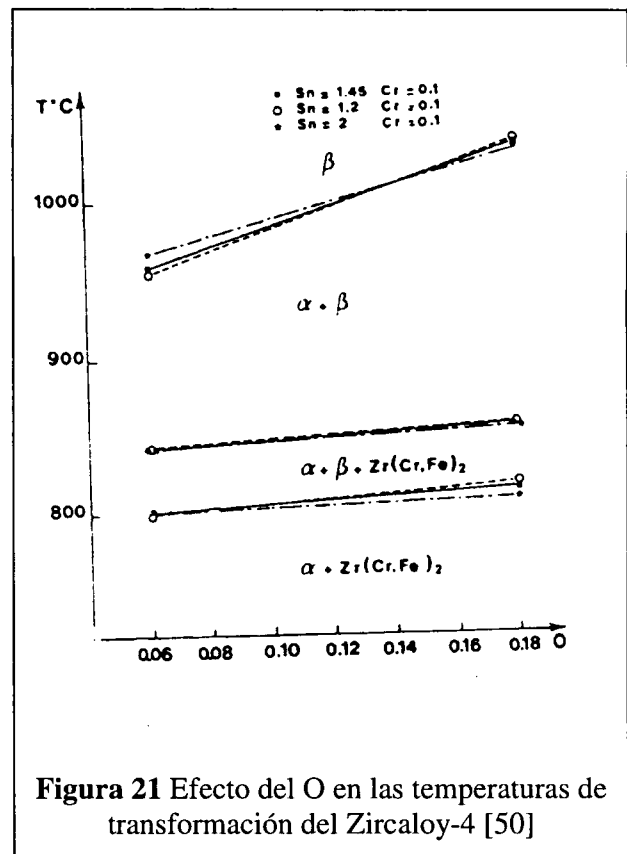
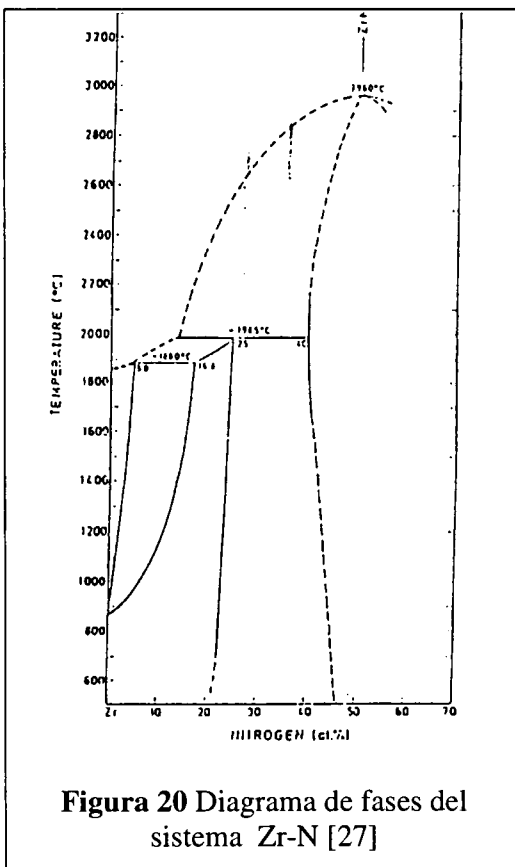


Carlson y col. [46] difiere del propuesto por McPherson y col. [47] primordialmente por la ausencia de la fase  $Zr_4Sn$ . Estudios posteriores revelaron que el carbono fue el principal responsable, ya que dichos autores fundieron las muestras de Zr-Sn en crisoles de grafito. Posteriormente se mostró que la presencia de una pequeña cantidad de carbono (0,37 % at.) inhibe la formación del compuesto peritectoide  $Zr_4Sn$  [48].

Otro ejemplo que se encuentra en la literatura es el del diagrama de fases del Cu-V. Este es un caso claro donde una pequeña contaminación altera significativamente la relación de equilibrio entre fases. La desigualdad entre los dos diagramas mostrados en la Figura 19 se debe a la diferencia en la pureza original del Vanadio. Se puede ver que la presencia de 1 % at intersticial en V causa un incremento de 600°C en la temperatura crítica de fusión, así como una disminución de aproximadamente 250°C en la temperatura de la reacción monotectoide y una duplicación de la solubilidad del Cu en V [49].



Asimismo, se puede observar en los correspondientes diagramas de fase (ZrO y ZrN) (Figura 13 y Figura 20), que el oxígeno y el nitrógeno estabilizan la fase ( $\alpha$ Zr) respecto de la fase ( $\beta$ Zr). En ambos casos, la temperatura de la transformación ( $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ ) se modifica mucho más con el contenido de O ó N que la de la transformación ( $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ ). Asimismo, Miquet y col. [50] al estudiar los efectos del O en las temperaturas de transformación del Zircaloy-4 (Figura 21) observan el mismo comportamiento.



## Capítulo 4 Técnicas experimentales

### 4.1 Materiales

Para la realización de este trabajo se fundieron distintas aleaciones. Se utilizó Circonio de dos purezas (99,98 % at. y 99,85 % at.); Zr-20%Nb de dos purezas (200 ppm at. y 1600 ppm at. de impurezas, principalmente Fe y O, respectivamente) y Estaño 99,999 % at.

Las aleaciones fueron fundidas en un horno de arco, con electrodo de tungsteno no consumible, en un crisol de cobre refrigerado y bajo una atmósfera controlada de argón de alta pureza (99,9995 %).

### 4.2 Tratamientos térmicos

Las probetas destinadas a tratamientos térmicos se limpiaron en ultrasonido con alcohol. Luego fueron desengrasadas con éter y enjuagadas con agua destilada. Posteriormente, se las envolvió en hojas de tantalio para evitar reacciones con los tubos de vidrio de sílice. El tantalio se limpió con éter caliente.

Finalmente, se colocaron los paquetes dentro de tubos de vidrio de sílice, previamente lavados con agua destilada y secados a 200°C. Se hizo vacío mejor que  $10^{-4}$ Pa. dentro de los mismos y se purgó con argón de alta pureza. Por último, se sellaron los tubos manteniendo una presión de argón en su interior, tal que a la temperatura del tratamiento térmico la presión fuese ligeramente superior a la atmosférica.

Se utilizaron hornos eléctricos controlados por medio de controladores electrónicos y las temperaturas se midieron con termocuplas calibradas de Pt-Pt10%Rh (incertidumbre 2°C, 95%).

Se realizaron dos tratamientos térmicos: 800°C durante 60 días; y 950°C durante 30 días respectivamente. En todos los casos primero se homogeneizaron las muestras a 1050°C (fase  $\beta$ ), y posteriormente se las enfrió rápidamente hasta la temperatura correspondiente a cada recocido. Luego de ser tratadas térmicamente las muestras fueron enfriadas en agua sin ruptura del tubo de vidrio de sílice.

### 4.3 Metalografías y microanálisis

Para el microanálisis cuantitativo las muestras fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio al agua de distintas mallas (desde 220 hasta 600). Se las pulió con diamante hasta lograr una superficie especular. Las muestras fueron posteriormente metalizadas con oro, salvo la franja a ser medida. Asimismo, se realizaron mediciones con las mismas muestras atacadas con una solución de nítrico, fluhorídrico y agua en la relación 45/5/50 para poder identificar las fases medidas.

Para la microscopía óptica se usó un banco metalográfico Reichert-MEF con polarizador de luz, sistema fotográfico y aumentos desde 5X hasta 1400X.

Para la microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio y atacadas químicamente con la misma solución descripta anteriormente y completamente metalizadas con oro.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca Phillips, modelo PSEM-500, con aumentos desde 12X hasta 80000X.

Para el microanálisis cuantitativo se utilizó una microsonda electrónica marca CAMECA, modelo SX50, con patrones de composición 100% (pureza 99,99%) de Zr, Nb, Sn, Fe y un software de calibración de patrones, declaración de condiciones analíticas y corrección de

análisis cuantitativo, marca CAMECA. Las condiciones de operación fueron 20 kV, con un haz de electrones de 50 nA, un vacío de  $2 \times 10^{-4}$  Pa.

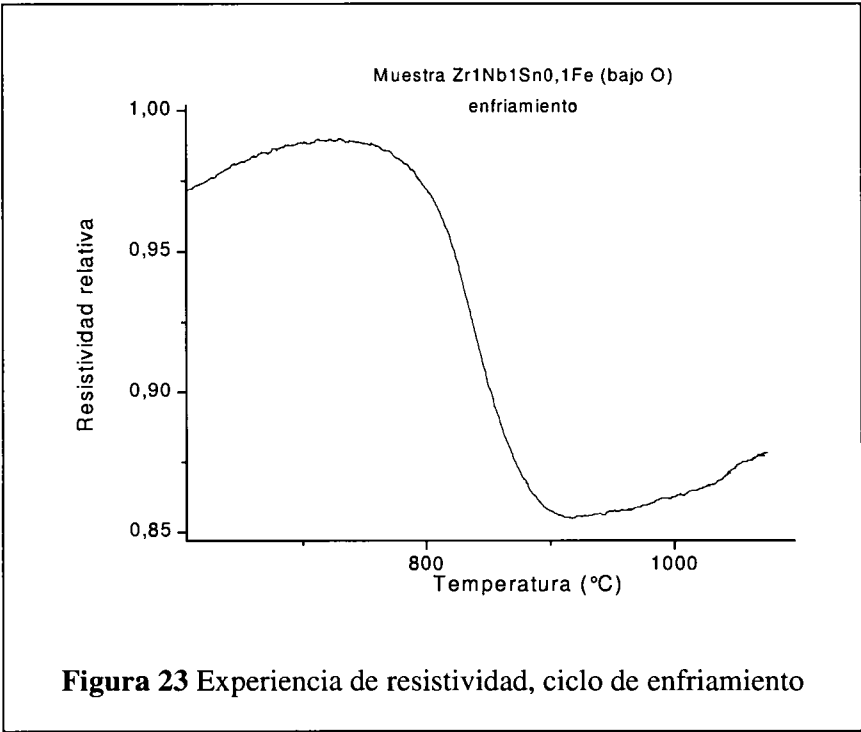
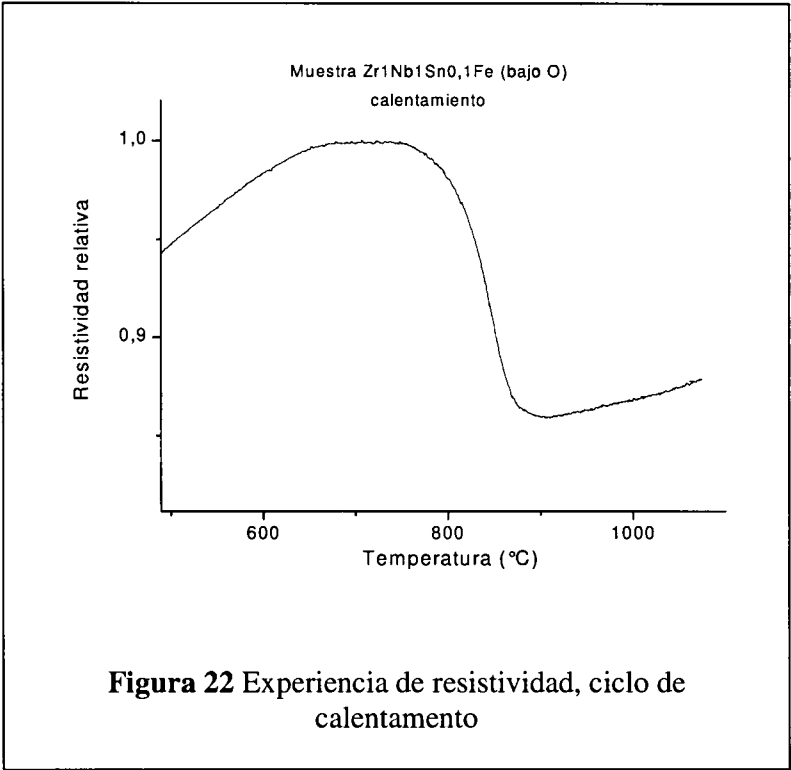
#### 4.4 Difracción de Rayos X

Los espectros de difracción de rayos X fueron realizados sobre polvos, y fueron cotejados contra difractogramas patrones obtenidos de la base de datos denominada Plus 41. Los espectros consultados fueron todos los correspondientes a fases conteniendo Zr, Sn, Nb o Fe. Se utilizó un equipo de difracción de Rayos X marca Phillips, modelo PW3H0, con un ánodo de Cu.

#### 4.5 Temperaturas de transformación

Las temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  se determinaron a partir de experiencias de medición de la variación de la resistividad eléctrica vs. la temperatura, utilizando el método de cuatro puntas. En las ref. [2] y [52] podemos encontrar la descripción completa de la técnica.

En la Figura 22 y la Figura 23 podemos ver graficadas algunas de las experiencias correspondientes a ciclos de calentamiento y enfriamiento a velocidades de  $3 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ . Las temperaturas de transformación fueron determinadas interpolando un polinomio de tercer orden y calculando el punto en el cual la derivada es cero. Este criterio fue verificado con observaciones metalográficas [punto 6.1.1.b) y 52]. En la Figura 28 (Capítulo 6) hemos graficado uno de los ciclos de calentamiento-enfriamiento, donde podemos observar la histéresis de la transformación.



## Capítulo 5 ZrNbFe

El objetivo de este capítulo es mostrar y analizar la información obtenida respecto de la región del sistema ternario ZrNbFe correspondiente a la composición del precipitado  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  presente en la aleación Zirlo.

Partiendo del hecho de que las aleaciones multicomponentes de base Zr con Sn, Nb y Fe, [2][38][53], son materiales estructurales con óptimas características para ser usadas en la zona activa de los reactores nucleares y que en una de ellas -la aleación multicomponente del Zr conocida como ZIRLO y de composición  $\text{Zr-1Sn-1Nb-0,1(0,4)Fe-0,1O-}$ , se han identificado varios precipitados, uno de los cuales es de estructura cristalográfica hexagonal y responde a la fórmula  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$ , cuya composición y parámetros de red fueron medidos en 1990 por Woo y Carpenter [53], ( $\text{Zr} = 37\% \text{ at}$ ,  $\text{Nb} = 37,5\% \text{ at}$ ,  $\text{Fe} = 25\% \text{ at}$ ;  $a = 0,54 \text{ nm}$ ,  $c = 0,88 \text{ nm}$ ). En este capítulo hemos encarado el estudio de la región de composición cercana a la de dicho precipitado, para lo cual hemos fundido una aleación de composición  $\text{Zr}=41\% \text{ at.}$ ,  $\text{Nb}=32\% \text{ at.}$  y  $\text{Fe}=27\% \text{ at.}$  La composición de la aleación fue elegida en el marco de un estudio más detallado realizado en la región central del sistema ternario ZrNbFe [54]

### 5.1 Técnicas experimentales

Un lingote ( $\approx 10\text{g}$ ) de composición aproximada  $\text{Zr}=41\% \text{ at.}$ ,  $\text{Nb}=32\% \text{ at.}$ ,  $\text{Fe}=27\% \text{ at.}$  fue fundido en un horno de arco con electrodo de tungsteno y atmósfera de argón de alta pureza (ver pto. 4.1). Se realizaron tratamientos térmicos a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  durante 500 hs.

Las muestras fueron caracterizadas por medio del análisis de composición química de cada fase presente (microsonda electrónica) y de difracción de rayos X<sup>(2)</sup> (ver Capítulo 4).

## 5.2 Resultados y Discusión

En la muestra tratada térmicamente a 900 °C, se identificaron tres fases por medio de difracción de rayos X y mediciones de microsonda electrónica (Tabla 7): una fase bcc ( $\beta$ Zr) de composición Zr=60,6%at., Nb=36,2%at, Fe=3,2%at.; una fase cúbica tipo  $Ti_2Ni$  denominada  $(ZrNb)_2Fe-\lambda_1$  de composición Zr=55,2%at., Nb=14,8%at, Fe=31,7%at, y una fase hexagonal tipo  $MgZn_2$  denominada  $Zr(NbFe)_2-\lambda_2$ . Estos resultados definen un campo ternario ( $\beta Zr + \lambda_1 + \lambda_2$ ).

| Muestra | Aleación (% at.) |      |      | Estructura – Difracción de R.X |           |                        | Composición (% at.) |      |      | Fase                   |
|---------|------------------|------|------|--------------------------------|-----------|------------------------|---------------------|------|------|------------------------|
|         | Zr               | Nb   | Fe   | Sistema                        | Prototipo | Parámetros de red (nm) | Zr                  | Nb   | Fe   |                        |
| M-8     | 41.0             | 32.0 | 27.0 | Bcc                            | W         |                        | 60.0                | 36.2 | 3.2  | $\beta$ -Zr            |
|         |                  |      |      | Cúbico                         | $Ti_2Ni$  |                        | 55.2                | 14.8 | 31.7 | $(ZrNb)_2Fe-\lambda_1$ |
|         |                  |      |      | Hexágonal                      | $MgZn_2$  | a=0.5327<br>c=0,8630   | 37.3                | 31.0 | 31.7 | $Zr(NbFe)_2-\lambda_2$ |

**Tabla 7** Resultados de difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 900°C.

En la muestra tratada térmicamente a 1050°C se identificaron las mismas fases. En la Tabla 8 [54] hemos volcado los resultados medidos en distintas aleaciones tratadas térmicamente en esta región junto con los del presente trabajo.

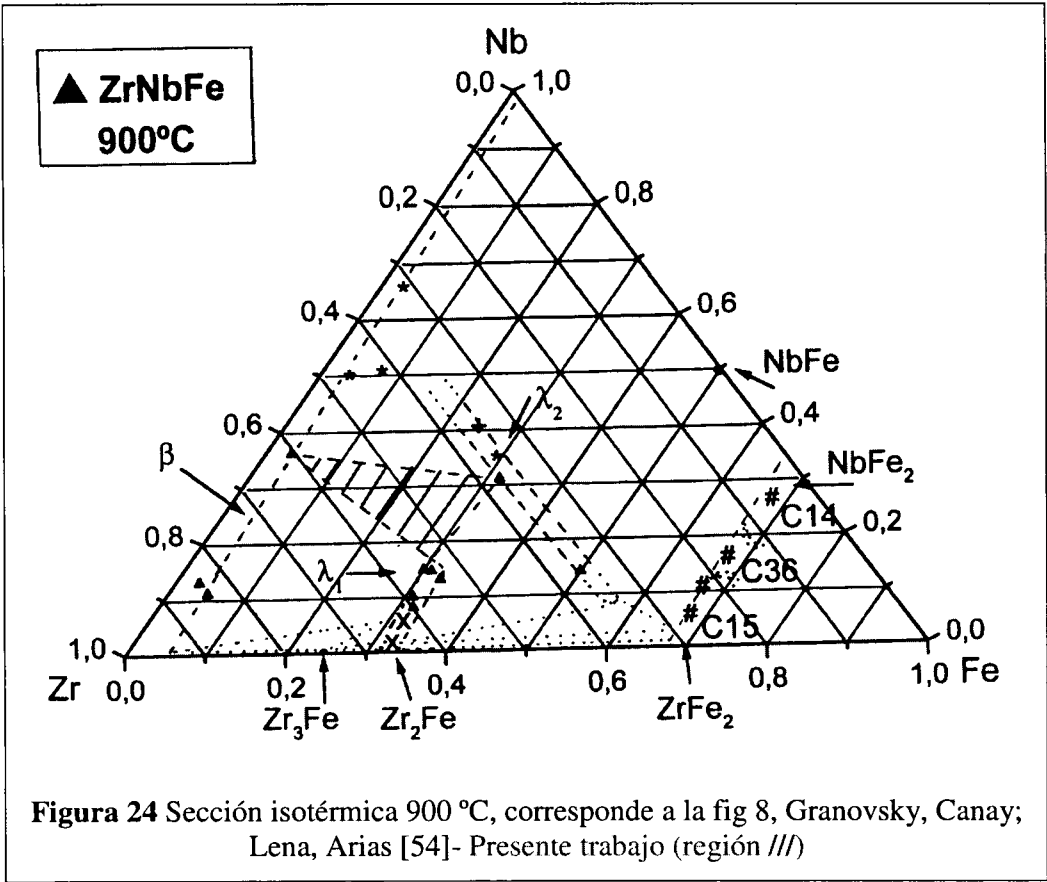
<sup>2</sup> Agradezco muy especialmente a la Dr. M. Ortiz Albuixech por su invaluable ayuda en el análisis de los resultados de difracción de rayos X.

| Muestra | Aleación (% at.) |      |      | Estructura – Difracción de R.X |                    |                       | Composición (%at.) |      |      | Fase                                |
|---------|------------------|------|------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|------|------|-------------------------------------|
|         | Zr               | Nb   | Fe   | Sistema                        | Prototipo          | Parámetro de red (nm) | Zr                 | Nb   | Fe   |                                     |
| M-5     | 65.0             | 10.0 | 25.0 | Bcc                            | W                  | a=0.354               | 84.0               | 11.0 | 5.0  | $\beta$ Zr                          |
|         |                  |      |      | Cúbico                         | Ti <sub>2</sub> Ni | a=1.216               | 59.0               | 10.0 | 31.0 | (ZrNb) <sub>2</sub> Fe- $\lambda_1$ |
| M-6     | 62.0             | 14.0 | 24.0 | Bcc                            | W                  | a=0.354               | 84.0               | 13.0 | 3.0  | $\beta$ Zr                          |
|         |                  |      |      | Cúbico                         | Ti <sub>2</sub> Ni | a=1.218               | 54.0               | 13.0 | 33.0 | (ZrNb) <sub>2</sub> Fe- $\lambda_1$ |
| M-7     | 52.0             | 10.0 | 38.0 | Cúbico                         | Ti <sub>2</sub> Ni | a=1.212               | 60.0               | 8.0  | 32.0 | (ZrNb) <sub>2</sub> Fe- $\lambda_1$ |
|         |                  |      |      | Hexágonal                      | MgZn <sub>2</sub>  |                       | 36.0               | 14.0 | 50.0 | Zr(NbFe) <sub>2</sub> - $\lambda_2$ |
| M-8 (*) | 41.0             | 32.0 | 27.0 | Bcc                            | W                  |                       | 60.0               | 36.2 | 3.2  | $\beta$ Zr                          |
|         |                  |      |      | Cúbico                         | Ti <sub>2</sub> Ni |                       | 55.2               | 14.8 | 31.7 | (ZrNb) <sub>2</sub> Fe- $\lambda_1$ |
|         |                  |      |      | Hexágonal                      | MgZn <sub>2</sub>  | a=0.5327<br>c=0.8630  | 37.3               | 31.0 | 31.7 | Zr(NbFe) <sub>2</sub> - $\lambda_2$ |

**Tabla 8** Resultados de difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo [54], correspondientes a muestras tratadas térmicamente a 900°C.

(\*) Presente trabajo

La Figura 24 corresponde al corte isotérmico a 900 °C, donde están incluidos los resultados medidos en la muestra M-8.



Analizando los resultados correspondientes a la aleación Zr - 32 Nb - 27 Fe (M-8) en el contexto de resultados previos informados por Nikulina y col. [38] y Woo y col. [55], podemos describir el comportamiento de las fases presentes:

**Zr(NbFe)<sub>2</sub>-λ<sub>2</sub>:** indexada como fase hexagonal de Laves C14 tipo MgZn<sub>2</sub>, en la composición de Zr-(12-31) %at. Nb-(31,7-50) %at.Fe [54]. Este rango de composiciones fue definido teniendo en cuenta los resultados volcados en la Figura 24 y los reportados por Nikulina y col. [38] y Woo y col. [55]

Esta fase de Laves, está localizada en el centro del diagrama en una región diferente de la ya conocida fase de Laves (ZrNb)Fe<sub>2</sub>. El sistema Zr-Fe-Mo muestra cualitativamente (Figura 25) la misma situación en la cual coexisten dos regiones con fases de Laves, una en la esquina rica en Fe y la otra en el medio del diagrama [56][57].

Con la ayuda de los mapas de estructuras AB<sub>2</sub> (Figura 26 y Figura 27) propuestos por Pettifor [ver pto. 2.6], se verificó la estabilidad de ambas fases de Laves (Δ, ∇ tipo MgZn<sub>2</sub> y MgCu<sub>2</sub> respectivamente).

Como podemos observar en la Figura 26 y Figura 27, considerando que el Zr corresponde a la coordenada de Pettifor  $\mu = 49$ , el Nb a  $\mu = 53$  y el Fe a  $\mu = 61$ , podemos deducir que la fase correspondiente a la composición estequiométrica Zr(NbFe)<sub>2</sub> cae dentro de la zona de fases de Laves, aunque no se puede concluir si la estructura cristalina corresponde a la fase cúbica o a la hexagonal. Experimentalmente, por medio de los resultados de difracción de Rayos X, hemos encontrado que esta fase corresponde a la fase hexagonal C14 tipo MgZn<sub>2</sub>.

Los parámetros de red calculados difieren con los reportados para una fase hcp informados por Markelov y col. [ver 3.3.1.a).

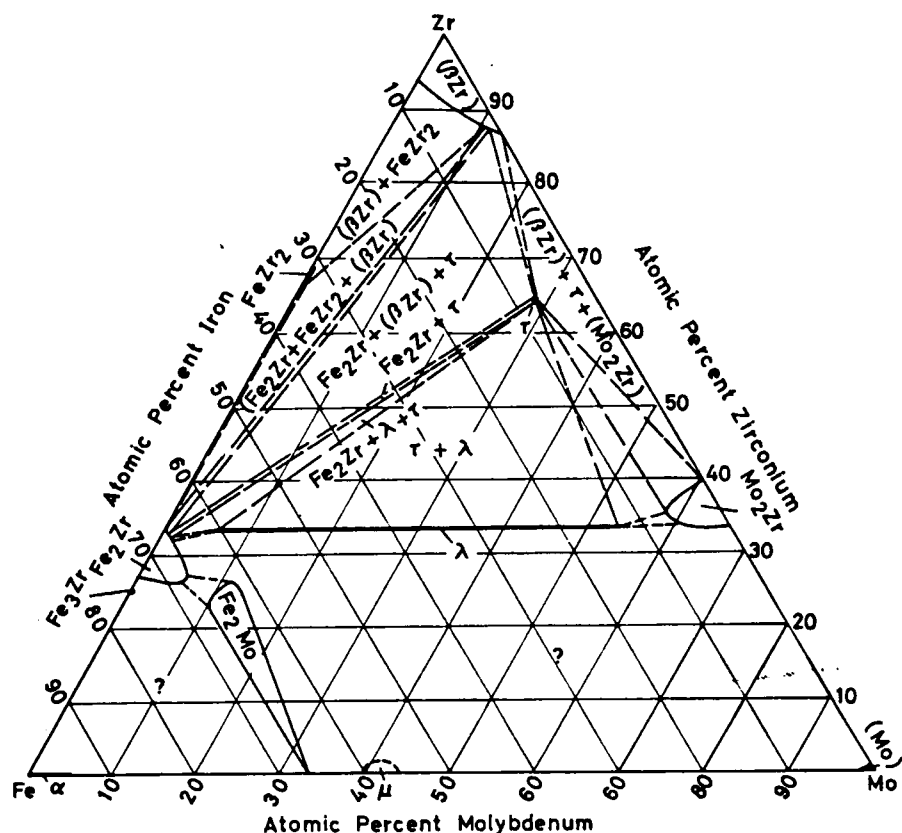
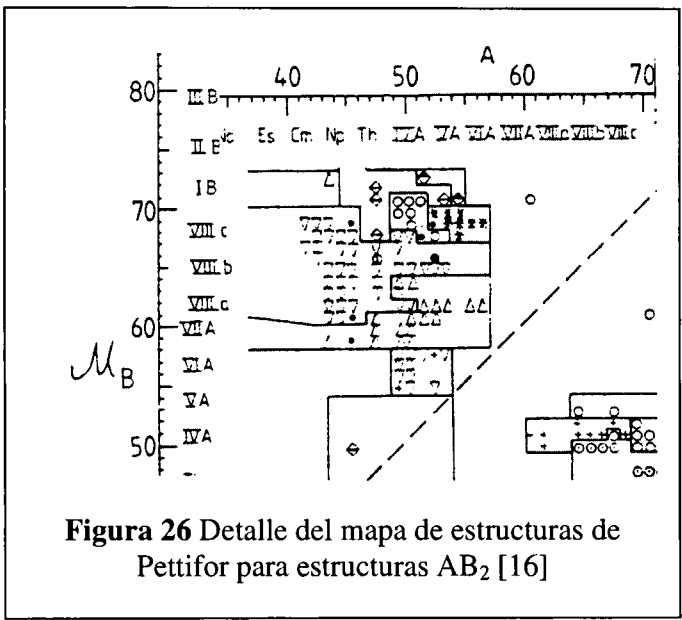


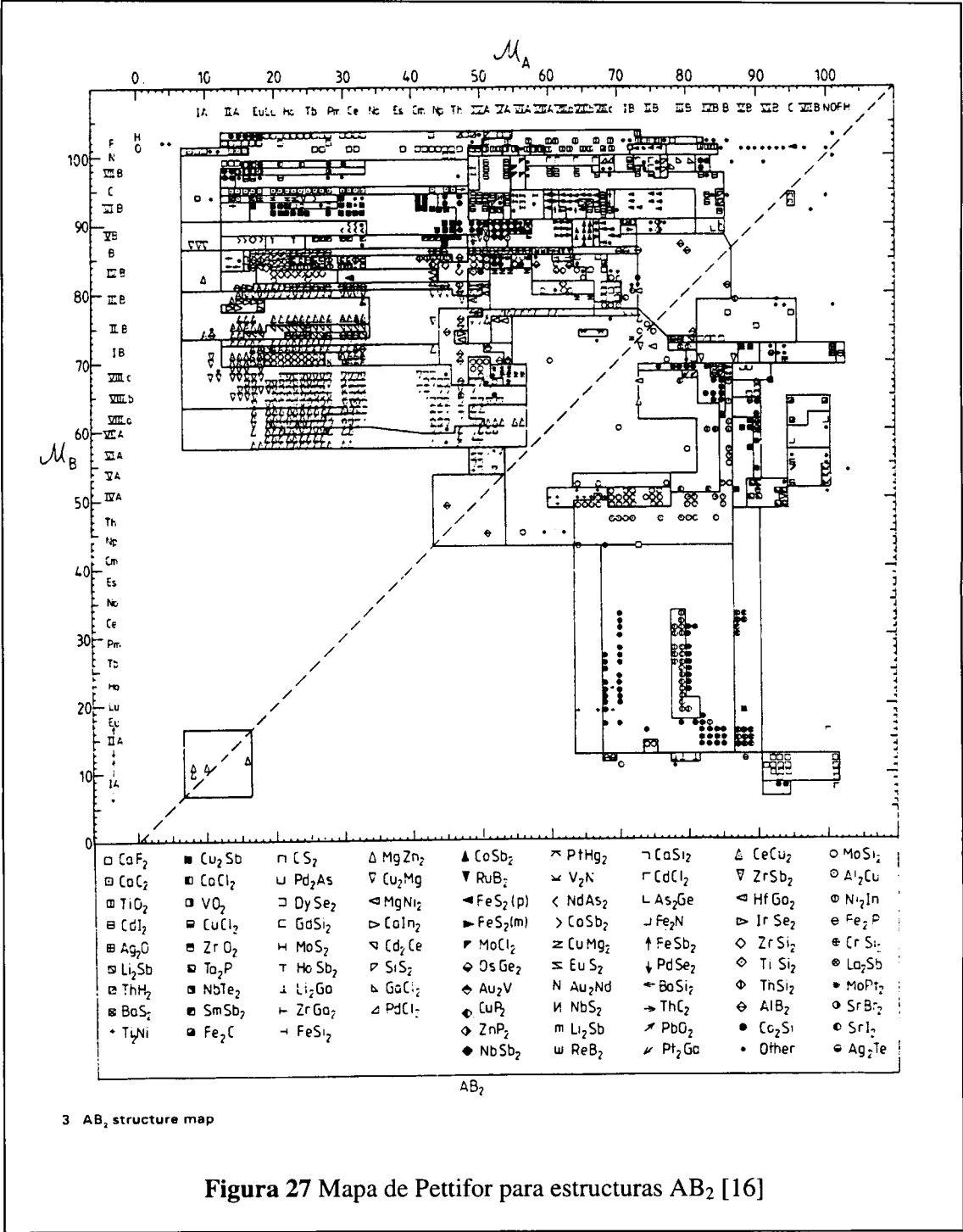
Fig. 241.2a Fe-Mo-Zr Tentative Partial Isothermal Section at 900°C in Atomic Percent

Figura 25 Corte isotérmico sistema Zr-Fe-Mo [56]

(ZrNb)<sub>2</sub>Fe-λ<sub>1</sub>: identificada como una estructura cúbica tipo Ti<sub>2</sub>Ni de composición 14,8 % at. Nb y 31,7 % at. Fe. Esta estructura fue detectada y estudiada en varios sistemas de aleaciones ternarias de metales de transición de la columna IV A, Zr, Hf, o Ti con otros metales de transición o con metal y oxígeno, como fue reportado por distintos autores [58, 59, 60]. Analizando los resultados de la Figura 24 junto con las mediciones de Ramos y col. [61], en el presente sistema estimamos que el rango de existencia de esta fase es Zr- (2,4-14,8) % at. Nb – (30 - 33) % at. Fe.



**βZr:** Estructura bcc que fue retenida por templado a temperatura ambiente, con una composición aproximada de 3 % at. de Fe y 36 % at. de Nb. Este resultado, junto con la solubilidad del Fe en los binarios Nb-Fe y Zr-Fe y las mediciones de Nikulina y col. [38], indican que la fase β(Zr,Nb) acepta aproximadamente un 3%at. de Fe en solución sólida, como se propone en la Figura 24.



### 5.3 Conclusión

- 1) A partir de estos resultados, podemos concluir que el precipitado que corresponde a la fórmula  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  observado en las aleaciones tipo Zirlo [2][38][53], corresponde cristalográficamente a la fase de Laves hexagonal C14 tipo  $\text{MgZn}_2$  con  $a = 0.5327 \text{ nm}$  y  $c = 0,8630 \text{ nm}$ .
- 2) Los presentes resultados permitieron identificar la región ternaria ( $\beta + \lambda_1 + \lambda_2$ ) delimitada por  $\beta$  (Zr - 36,2 % at. Nb - 3,2% at. Fe);  $\lambda_1$  (Zr - 14,8 % at. Nb - 31,7 % at. Fe);  $\lambda_2$  (Zr - 31,0 % at. Nb - 31,7 % at. Fe) <sup>(3)</sup> (Figura 24)
- 3) Los parámetros de red calculados en el presente trabajo para la fase Laves hexagonal C14 tipo  $\text{MgZn}_2$  con  $a = 0.5327 \text{ nm}$  y  $c = 0,8630 \text{ nm}$ , difieren de los reportados por Markelov y col. [37] como fase hcp con  $a = 0,51 \text{ nm}$  y  $c = 0,83 \text{ nm}$ .

---

<sup>3</sup> Zr por diferencia

## **Capítulo 6 Zirlo, influencia de pequeñas variaciones en las concentraciones de O, Sn, y Fe.**

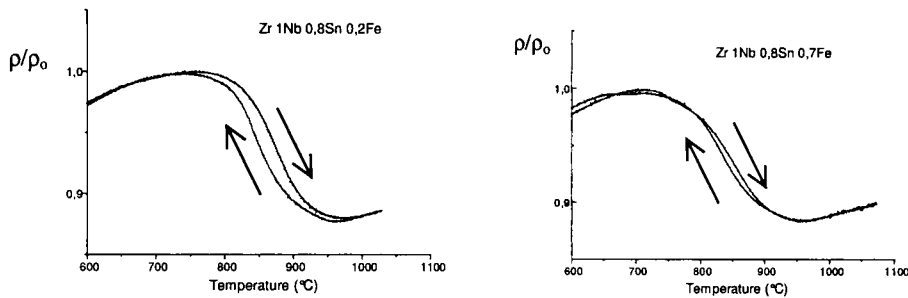
En el presente capítulo analizaremos la temperatura de transformación correspondiente a las aleaciones Zr-1Nb-0.8Sn-0.2(0.7)Fe (% at.) por medio de la medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura y consideraremos el efecto de pequeños cambios en la composición (Sn, Nb, Fe, O), en la temperaturas de transformación de las fases  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ .

### **6.1 Resultados**

#### **6.1.1 Influencia del Sn y el Fe**

##### **6.1.1.a) Temperaturas de transformación**

En la Tabla 9 se presentan las temperaturas de transformación correspondientes a ocho aleaciones de base Zr con distintos contenidos de Nb, Sn y Fe, determinadas por medio del análisis de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Para la preparación de estas aleaciones se utilizó Zr de origen nuclear ( $\approx 1100$  ppm en peso de O ( $\approx 6000$  ppm atómico)). Las muestras fueron calentadas y enfriadas a una velocidad de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente y desde  $1100^{\circ}\text{C}$  respectivamente, las mediciones se realizaron en un equipo que trabajó con un vacío dinámico mejor que  $10^{-7}$  Pa.



**Figura 28** Mediciones de resistividad ( $\rho$ ) vs temperatura (T).

Los gráficos de  $\rho$  vs T fueron normalizados respecto del máximo valor de la resistividad eléctrica ( $\rho_0$ ) (Figura 28). La temperatura de transformación fue seleccionada por medio del cálculo de la  $d\rho/dT = 0$ ; interpolando un polinomio cúbico ( $\rho = a + bT + cT^2 + dT^3$ ).

|   | Aleación (% at.)        | $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ | $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ | Ref.                          |
|---|-------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe      | 741°C                                   | 973°C                                  | Presente trabajo <sup>4</sup> |
| 2 | Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe      | 712°C                                   | 961°C                                  | Presente trabajo              |
| 3 | Zr-2.4Nb-3.1Sn          | 568°C                                   | 980°C                                  | [62][63]                      |
| 4 | Zr-3Nb-0.8Sn            | 670°C                                   | 910°C                                  | [62][63]                      |
| 5 | Zr-1Nb-1.6Sn            | 730°C                                   | 1000°C                                 | [62][63]                      |
| 6 | Zr-1Nb                  | 776°C                                   | 948°C                                  | [2]                           |
| 7 | Zr-2,5Nb                | 700°C                                   | 920°C                                  | [2]                           |
| 8 | Zr-1Nb-0,7Sn-0,4(Fe+Cr) | 707°C                                   | 975°C                                  | [2]                           |

$V_{\text{calentamiento y enfriamiento: } 3^{\circ}\text{C/min.}}$

**Tabla 9** Temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \beta$  obtenidas por la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

[4] Estos resultados coinciden con los reportados en [2].

### 6.1.1.b) Criterio de $dp/dT = 0$ .

El criterio de  $dp/dT = 0$  fue elegido teniendo en cuenta que:

- las curvas de  $\rho$  versus  $T$  correspondientes a aleaciones o elementos puros de alta resistividad eléctrica como el Zr no cumplen la regla de Matthiessen [64].
- las curvas de  $\rho$  versus  $T$  para las fases hcp del Zr y sus aleaciones muestran una curvatura cóncava, comportamiento conocido como “saturación de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura” [65]. Este efecto es más pronunciado en algunas aleaciones de Zr como Zr-O [66], Zr-Sn [27] [67] y Zr-Nb[68].

En nuestras muestras, aleaciones multicomponentes de base Zr, la curva  $\rho$  versus  $T$  se aparta claramente de la linealidad a temperaturas cercanas a la temperatura de transformación ( $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ ). Dicha temperatura **no** puede ser determinada por medio de una extrapolación lineal de la última porción de la curva, por lo cual hemos realizado una interpolación con un polinomio cúbico, usando el criterio de  $dp/dT = 0$  para determinar las temperaturas de transformación.

Además debemos mencionar que:

- 1) La variación de  $\rho$  con  $T$  en nuestras aleaciones cumplen, como para el Zr puro, con  $\rho_\alpha > \rho_\beta$ ,  $\rho_\alpha / \rho_\beta \approx 1.14$  ( $\rho_\alpha / \rho_\beta = 1.2$  para el Zr puro [69] [70]).
- 2) el criterio  $dp / dT = 0$  ha sido también aplicado en trabajos previos: [71] [72][73].
- 3) dicho criterio fue verificado metalográficamente en el presente trabajo.

Con el objetivo de verificar el criterio elegido ( $dp/dT = 0$ ) a partir de observaciones metalográficas, fueron realizados tratamientos térmicos por arriba y por debajo de la temperatura de transformación  $\alpha / \alpha + \beta$  en las aleaciones 1 y 2 (ver **Tabla 10**).

---

| Aleación           | Alto de $\alpha$  | Bajo de ( $\alpha + \beta$ ) |
|--------------------|-------------------|------------------------------|
| Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe | 720°C - (14 días) | 770°C - (14 días)            |
| Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe | 690°C - (14 días) | 730°C - (14 días)            |

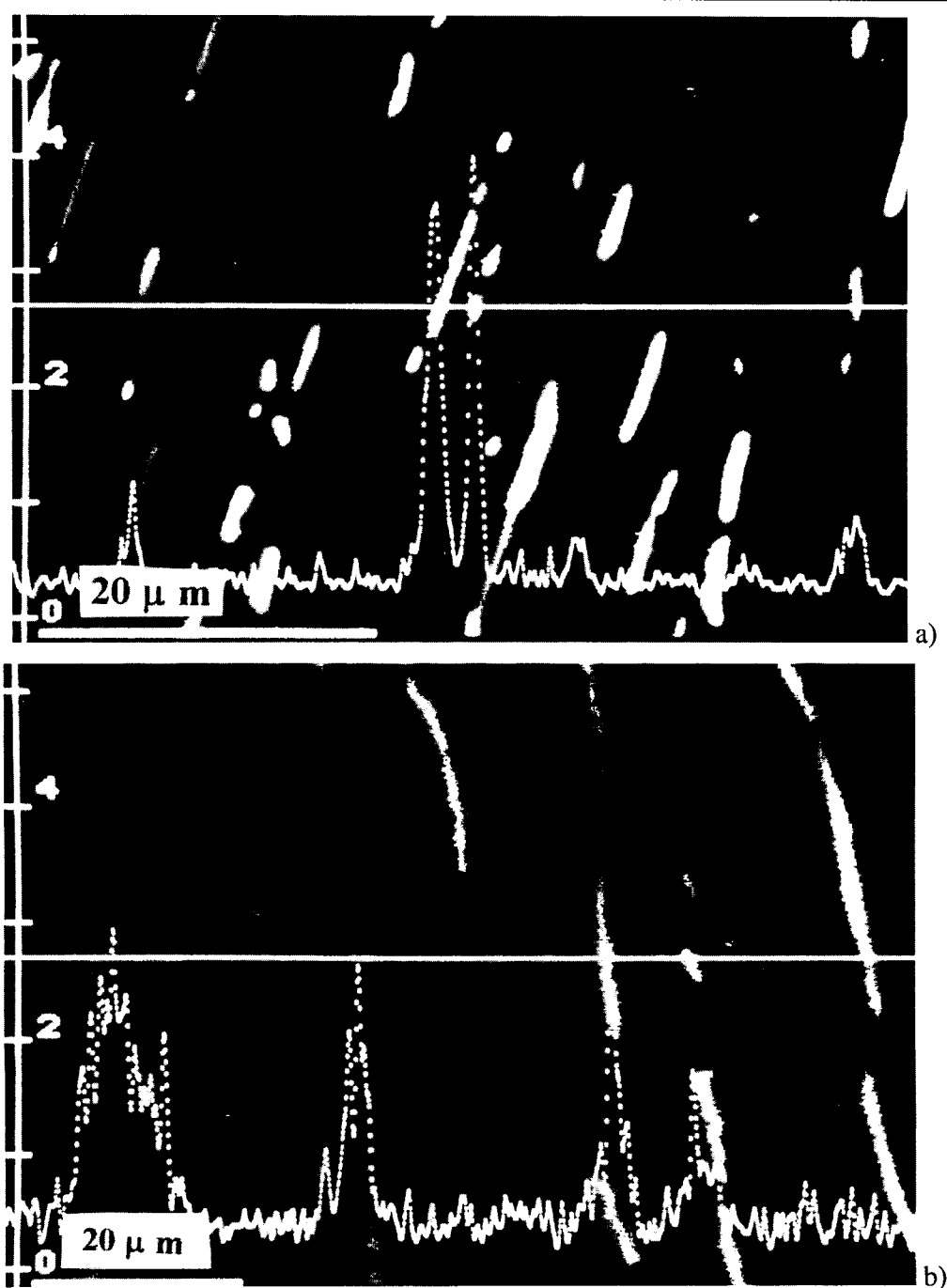
**Tabla 10** Tratamientos térmicos

Las observaciones metalográficas realizadas en ambas aleaciones muestran la típica morfología de placas Widmanstätten (ver 2.2.1.b) donde la placa es fase  $\alpha$ Zr que al crecer expulsa en forma preferencial Fe y parcialmente Nb hacia la matriz.

Hemos observado el incremento del contenido de Fe en las regiones “entre placas” Widmanstätten ( $\approx 1 \mu\text{m}$  de ancho) en los tratamientos térmicos realizados en altos de fase  $\alpha$ . En la Foto 1a podemos ver este comportamiento en la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe (690 °C).

La Foto 1b corresponde a la misma aleación tratada térmicamente en el campo bifásico  $\alpha + \beta$ . En ella hemos observado las placas Widmanstätten de fase  $\alpha$  separadas por regiones ( $\approx 10 \mu\text{m}$  de ancho) de fase  $\beta$ . Como producto de la difusión preferencial del Nb y el Fe hacia la fase  $\beta$  y del Sn hacia la fase  $\alpha$  la distribución de aleantes resultó ser muy inhomogénea. Dentro de las regiones de fase  $\beta$  se midió en promedio Nb = 5 % at., Fe = 3,5 % at., Sn = 0,3 % at. y Zr el balance. En dicha foto, también podemos observar el incremento de contenido de Fe por medio de un barrido lineal.

De estas observaciones metalográficas se concluye que las aleaciones Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe y Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe se encuentran en altos de fase  $\alpha$  a 720 °C y 690°C respectivamente y en bajo de la zona bifásica  $\alpha + \beta$  a 770°C y 730 °C respectivamente.



**Foto 1** Micrografía de electrones retrodifundidos correspondientes a la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe y variación del contenido de Fe en una sección lineal de la muestra (microsonda electrónica).

Foto 1a) tratada térmicamente a 1050°C (1 día) (fase  $\beta$ ) y enfriada a la temperatura de tratamiento isotérmico a 690°C (14 días) (fase  $\alpha$ ).

Foto 1b) tratada térmicamente a 1050°C (1 día) (fase  $\beta$ ) y enfriada a la temperatura de tratamiento isotérmico a 730°C (14 días) (fases  $\alpha+\beta$ ).

**6.1.1.c) Criterio general usado para la determinación de las Temperaturas de transformación.**

En la Tabla 11 se presentan las temperaturas de transformación correspondientes a las aleaciones Zr-1Nb-0.8Sn-0.2(0.7)Fe sometidas a dos ciclos sucesivos de calentamiento y enfriamiento. Para cada aleación los cuatro valores medidos de las temperaturas  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  son similares. Por el contrario, las temperaturas medidas  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  en dichos cuatro ciclos difieren considerablemente debido a la incorporación de oxígeno durante las experiencias.

Las aleaciones exhiben también una clara histéresis en dichas temperaturas de transformación, en especial en la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$ , como ya fue observado en otras aleaciones de base Zr [73].

Por este motivo, el criterio usado para determinar estas temperaturas en cada caso fue:

- a) La temperatura  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta}$  fue determinada tomando el promedio de las temperaturas medidas en los ciclos de calentamiento ( $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ ) y de enfriamiento ( $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ ), debido a que los valores medidos se encuentran dentro del error experimental estimado ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ).
- b) La temperatura  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta}$  es modificada sustancialmente en cada ciclo, por lo cual, en este caso hemos seleccionado los valores correspondientes al primer ciclo de calentamiento donde la contaminación por oxígeno es menor

|   |                    | Ciclo | $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ | $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ | $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ | $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ |
|---|--------------------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe | 1     | 744                                 | 739                                 | 973                                | 962                                |
|   |                    | 2     | 742                                 | 739                                 | 994                                | 981                                |
| 2 | Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe | 1     | 712                                 | 713                                 | 961                                | 958                                |
|   |                    | 2     | 713                                 | 711                                 | 988                                | 975                                |

**Tabla 11** Temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \beta$  en las aleaciones Zr-1Nb-0.8Sn-0.2(0.7)Fe.

### 6.1.2 Zirlo: influencia del O en las temperaturas de transformación

Con el objeto de correlacionar la variación de las temperaturas de transformación con el contenido de oxígeno, se realizaron 12 experiencias consecutivas de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura sobre una muestra de Zr-1Nb-0,8Sn-0,7Fe que contenía un bajo tenor de oxígeno inicial (260 ppm en peso, 1470 ppm atómico). Durante esas experiencias se retiraron del equipo de resistividad cuatro (4) testigos en los cuales se midió el contenido de oxígeno, el mismo fue medido en un equipo Leco en el Centro Atómico Ezeiza. Los testigos tenían el mismo espesor que la muestra y fueron colocados dentro de una canasta de tantalio, para evitar la contaminación de las muestras con Si proveniente del tubo de vidrio de sílice.

El aumento del contenido de oxígeno se logró realizando las experiencias en vacío dinámico de  $5 \times 10^{-5}$  Pa en las cuatro primeras corridas y de  $5 \times 10^{-4}$  Pa en las ocho últimas.

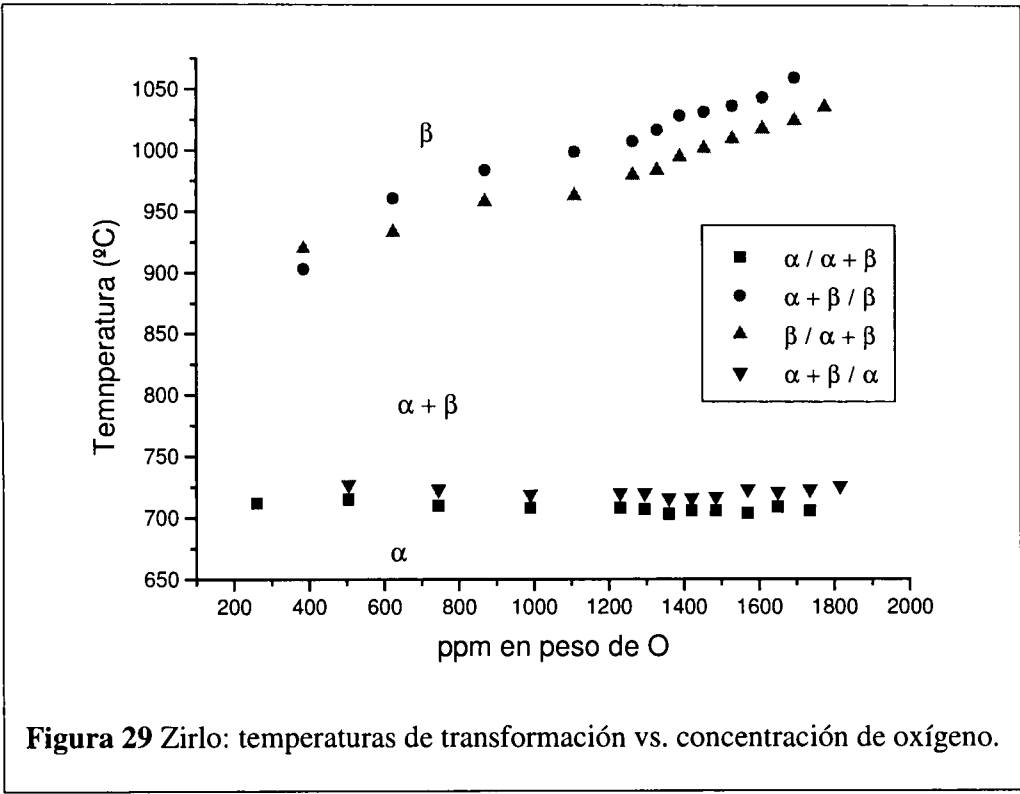
En la Tabla 12 y en la Figura 29 se presentan los resultados:

| ppm at. O   | ppm peso O  | T $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$<br>(°C) | T $\alpha + \beta \rightarrow \beta$<br>(°C) | T $\beta \rightarrow \alpha + \beta$<br>(°C) | T $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$<br>(°C) |
|-------------|-------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>1470</b> | <b>260</b>  | 712                                           | --                                           | --                                           | --                                            |
| 2176        | 385         | --                                            | 903                                          |                                              | --                                            |
| 2176        | 385         |                                               |                                              | 920                                          |                                               |
| 2855        | 505         |                                               | --                                           | --                                           | 727                                           |
| 2855        | 505         | 715                                           |                                              |                                              |                                               |
| 3533        | 625         | --                                            | 961                                          |                                              | --                                            |
| 3533        | 625         |                                               |                                              | 933                                          |                                               |
| 4212        | 745         |                                               | --                                           | --                                           | 723                                           |
| 4212        | 745         | 710                                           |                                              |                                              |                                               |
| 4918        | 870         | --                                            | 984                                          |                                              | --                                            |
| 4918        | 870         |                                               |                                              | 958                                          |                                               |
| 5597        | 990         |                                               | --                                           | --                                           | 719                                           |
| 5597        | 990         | 708                                           |                                              |                                              |                                               |
| 6275        | 1110        | --                                            | 999                                          |                                              | --                                            |
| 6275        | 1110        |                                               |                                              | 963                                          |                                               |
| <b>6953</b> | <b>1230</b> |                                               | --                                           | --                                           | 720                                           |

| ppm at. O    | ppm peso O  | T $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$<br>(°C) | T $\alpha + \beta \rightarrow \beta$<br>(°C) | T $\beta \rightarrow \alpha + \beta$<br>(°C) | T $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$<br>(°C) |
|--------------|-------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>6953</b>  | <b>1230</b> | 708                                           |                                              |                                              |                                               |
| 7151         | 1265        | --                                            | 1008                                         |                                              | --                                            |
| 7151         | 1265        |                                               |                                              | 980                                          |                                               |
| 7321         | 1295        |                                               | --                                           | --                                           | 720                                           |
| 7321         | 1295        | 707                                           |                                              |                                              |                                               |
| 7519         | 1330        | --                                            | 1017                                         |                                              | --                                            |
| 7519         | 1330        |                                               |                                              | 984                                          |                                               |
| 7688         | 1360        |                                               | --                                           | --                                           | 716                                           |
| 7688         | 1360        | 703                                           |                                              |                                              |                                               |
| 7858         | 1390        | --                                            | 1029                                         |                                              | --                                            |
| 7858         | 1390        |                                               |                                              | 995                                          |                                               |
| 8027         | 1420        |                                               | --                                           | --                                           | 716                                           |
| 8027         | 1420        | 706                                           |                                              |                                              |                                               |
| 8225         | 1455        | --                                            | 1032                                         |                                              | --                                            |
| 8225         | 1455        |                                               |                                              | 1002                                         |                                               |
| <b>8395</b>  | <b>1485</b> |                                               | --                                           | --                                           | 717                                           |
| <b>8395</b>  | <b>1485</b> | 706                                           |                                              |                                              |                                               |
| 8649         | 1530        | --                                            | 1037                                         |                                              | --                                            |
| 8649         | 1530        |                                               |                                              | 1010                                         |                                               |
| 8875         | 1570        |                                               | --                                           | --                                           | 723                                           |
| 8875         | 1570        | 704                                           |                                              |                                              |                                               |
| 9101         | 1610        | --                                            | 1044                                         |                                              | --                                            |
| 9101         | 1610        |                                               |                                              | 1018                                         |                                               |
| 9328         | 1650        |                                               | --                                           | --                                           | 721                                           |
| 9328         | 1650        | 709                                           |                                              |                                              |                                               |
| 9582         | 1695        | --                                            | 1060                                         |                                              | --                                            |
| 9582         | 1695        |                                               |                                              | 1025                                         |                                               |
| 9808         | 1735        |                                               | --                                           | --                                           | 723                                           |
| 9808         | 1735        | 706                                           |                                              |                                              |                                               |
| 10034        | 1775        | --                                            | --                                           | 1036                                         | --                                            |
| <b>10260</b> | <b>1815</b> | --                                            | --                                           | --                                           | 726                                           |

**Tabla 12** Temperaturas de transformación.

La composición corresponde al valor antes de comenzar el calentamiento, **los valores en negrita son los medidos en los testigos**, el resto de los valores corresponden a una interpolación lineal entre los valores medidos (consideramos una incertidumbre de 10 ppm en peso para la composición de O y de 5 °C para la temperatura).



## 6.2 Discusión de resultados

Cuando se realiza el análisis del comportamiento de una nueva aleación debido a la adición de pequeñas cantidades de un nuevo elemento, o cuando se realizan modelizaciones de un sistema ternario, **en una primera aproximación** se extrapolan los comportamientos de los distintos aleantes en los sistemas binarios, que en general es la información disponible.

En nuestro caso, nos encontramos con un sistema que tiene como elemento principal el Zr y como aleantes Nb, Sn, Fe y minoritariamente O.

## 6.2.1 Influencia del Sn y Fe

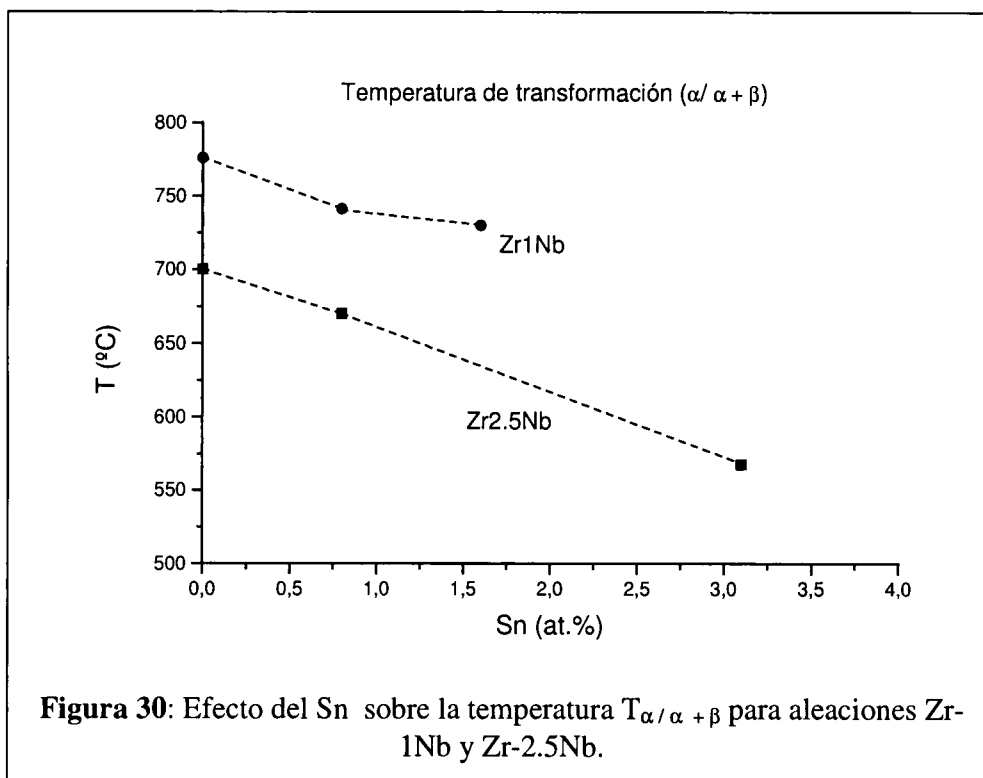
### 6.2.1.a) Aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.2(0.7)Fe (% at. )

Con respecto a las temperaturas medidas en este trabajo debemos señalar que:

- 1) la temperatura de transformación correspondiente a la aleación con 0.2 at. %Fe (denominada comercialmente como ZIRLO) fue  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 741^{\circ}\text{C}$ , y  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 973^{\circ}\text{C}$ ;
- 2) la temperatura de transformación correspondiente a la aleación con 0.7%Fe (denominada comercialmente como E635) fue  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 712^{\circ}\text{C}$ , significativamente diferente a la temperatura medida por Niculina et al [38] ( $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 650^{\circ}\text{C}$  ). Teniendo en cuenta el trabajo de Toffolon et al. [74], podemos asumir que la temperatura medida por Nikulina et al. [38] corresponde a la formación de algún precipitado intermetálico. Además, la temperatura de transformación  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 961^{\circ}\text{C}$  es levemente diferente a la temperatura medida por Nikulin et al. [75], lo cual puede ser atribuido a pequeñas diferencias en el contenido de O.

### 6.2.1.b) Aleaciones Zr-xNb-ySn-0.2Fe (% at. )

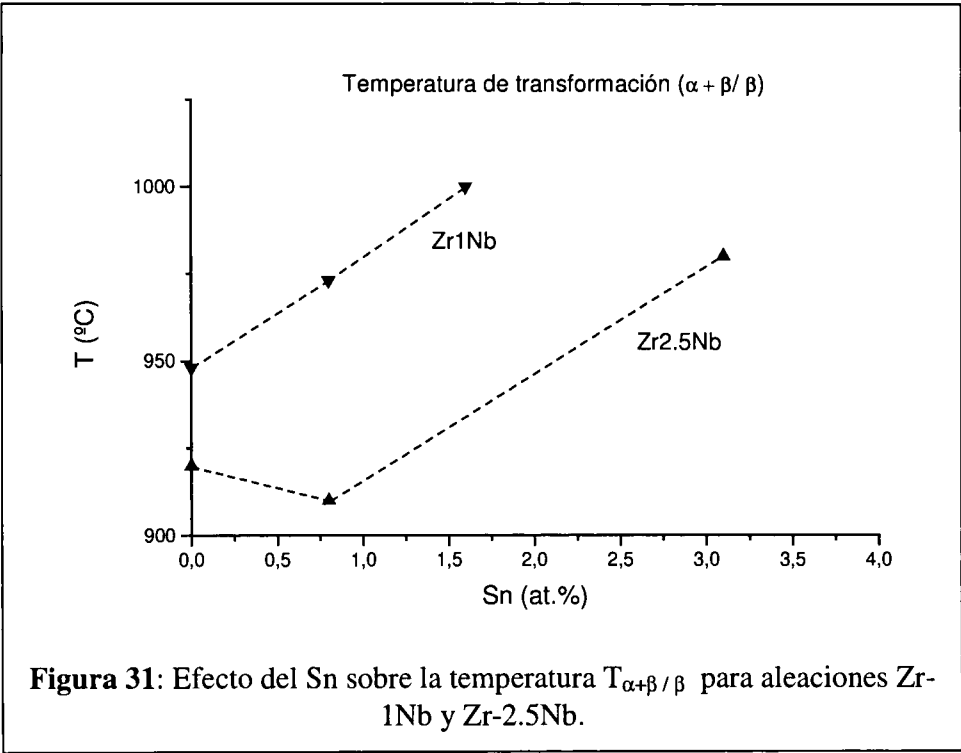
Con el objetivo de estudiar la influencia de pequeños cambios en la composición de Nb, Sn y Fe, hemos analizado en forma comparativa la variación de las temperaturas de transformación en diferentes aleaciones (Tabla 9) realizadas en éste y en otros trabajos [2][62]( $x = 2.4-3-1$  e  $y = 3.1-0.8-1.6$  respectivamente).



La Figura 30 y la Figura 31 muestran el **efecto del Sn sobre la  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta}$  y la  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta}$**  para las aleaciones Zr-1Nb y Zr-2.5Nb <sup>(5)</sup>, para lo cual hemos comparado las temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \beta$  medidas en las aleaciones Zr-1Nb-1.6Sn y Zr-2.4Nb-3.1Sn, con las temperaturas medidas en las aleaciones Zr-1Nb y Zr-2.5Nb respectivamente. Todas las aleaciones han tenido un contenido máximo de Fe aproximadamente igual a 0,2 % at. De esta comparación podemos concluir que:

- 1) la incorporación de Sn aumenta el ancho del campo  $\alpha + \beta$ .
- 2) con respecto a la temperatura de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ , la incorporación de Sn estabiliza la fase  $\beta$ , como fue reportado por Ivanov [6] en 1958 a partir de mediciones de microdureza.

<sup>5</sup> Debemos recordar que la temperatura graficada para el 0.8% Sn corresponde a una aleación de 3% de Nb y no 2.5% at Nb, pero consideramos que la diferencia en la temperatura de transformación no es significativa.

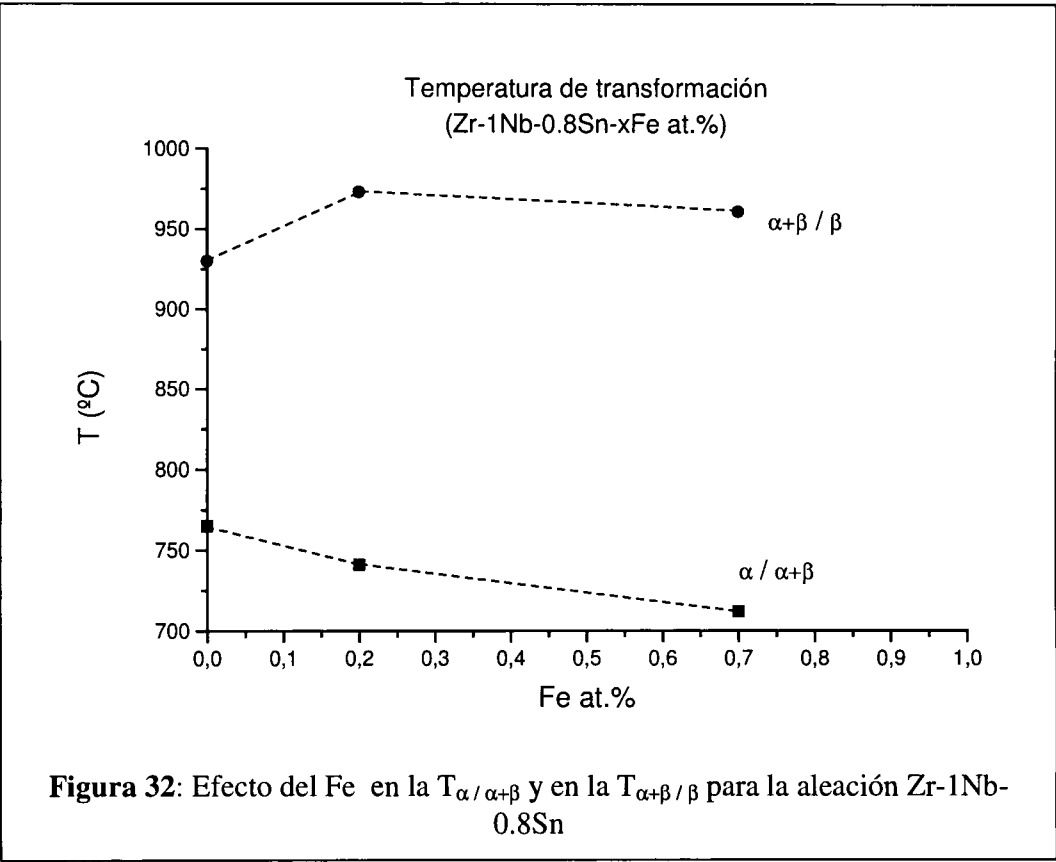


La Figura 32 muestra el **efecto del Fe sobre la  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha+\beta}$  y la  $T_{\alpha+\beta \leftrightarrow \beta}$**  para la aleación Zr-1Nb-0.8Sn, que es la aleación base del Zirlo. El contenido de Fe es la diferencia principal entre la aleación conocida como Zirlo (0,2 at. Fe) y la aleación Rusa conocida como E635 (0,7% at. Fe). El valor correspondiente al contenido cero de Fe fue extrapolado de los correspondientes diagramas de fase binarios [26] [34] [44].

**6.2.1.c) Aleaciones Zr-1Nb-0,7Sn-0.4(Cr+Fe) (% at. )**

Hay patentes en los Estados Unidos [76][77], según las cuales algunas aleaciones posibles podrían ser obtenidas de la suma del Zircaloy más aleaciones de ZrNb. Estas aleaciones tendrían adicionalmente, como aleante minoritario, al Cr proveniente del Zircaloy.

Analizando una de estas posibles aleaciones (aleación 8 Tabla 9) y sus temperaturas de transformación se observó que son similares a las correspondientes al Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe. (% at.), con una muy pequeña ampliación del campo bifásico ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ).

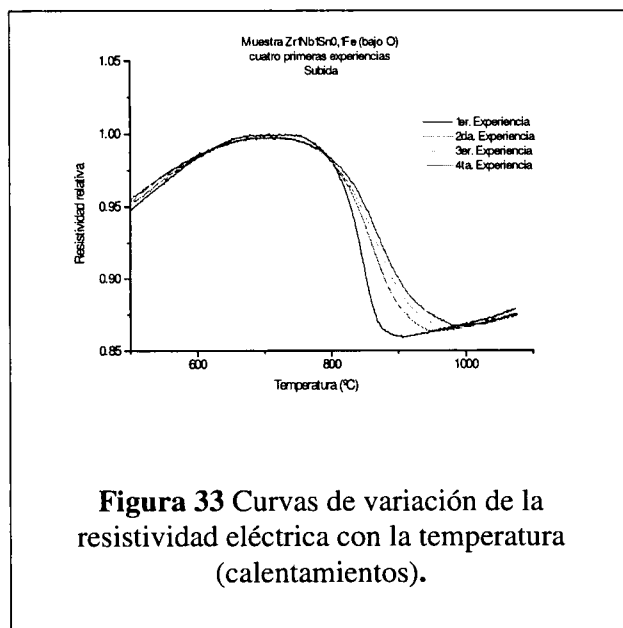


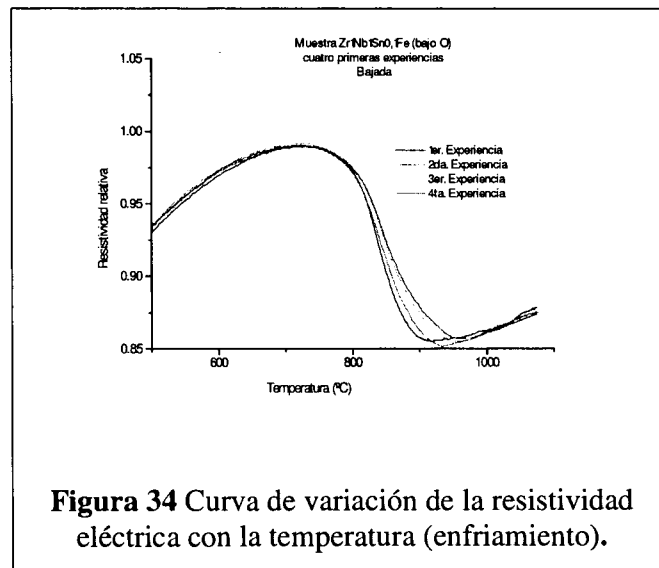
### 6.2.2 Influencia del O

El comportamiento del O frente al Zr se puede resumir en:

- a) es un fuerte estabilizador de la fase  $\alpha$  en el sistema ZrO[36];
- b) en el Zr así como en el Zry-4, el O modifica ambas temperaturas de transformación, pero en mayor medida la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  [51].

Las mediciones de las temperaturas de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  y  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  realizadas en este trabajo (Tabla 12 y Figura 29) nos permitieron analizar el comportamiento de dichas temperaturas frente a la variación del oxígeno. Podemos observar en la Figura 33 y en la Figura 34 las curvas de resistividad versus temperatura para ciclos de calentamiento y enfriamiento respectivamente.





De forma contraria a lo que se esperaba, la incorporación de oxígeno no modifica la temperatura de transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  (ZrO ver punto 3.2.6).

Asimismo podemos observar, con la incorporación de O, una mayor histéresis entre el calentamiento y el enfriamiento en la temperatura de la transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ .

Con el objeto de minimizar el contenido inicial de oxígeno en las muestras no se realizó un recocido para el relevado de tensiones luego de la última laminación. Esta decisión se reflejó en las medidas de la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  del 1er. ciclo de calentamiento.

En la **Figura 29** observamos en forma gráfica las temperaturas de transformación medidas.

Resumiendo: los resultados obtenidos indican que pequeñas variaciones en composición de oxígeno en esta aleación:

- no produce variaciones significativas en la temperatura de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ ;
- producen cambios importantes en la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$

### 6.3 Conclusiones:

- 1) Las temperaturas de transformación de fase correspondientes al Zirlo con 0,2 % at. de Fe y 0,7 %at. de Fe fueron:
  - a)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 741^{\circ}\text{C}$  y  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 973^{\circ}\text{C}$ , en la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe;
  - b)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 712^{\circ}\text{C}$  y  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 961^{\circ}\text{C}$ , en la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe.
- 2) Se reportaron cambio en las temperaturas de transformación para pequeños cambios en los aleantes que indican que:
  - a) la incorporación de Fe amplía el campo ( $\alpha + \beta$ ).
  - b) la incorporación de Sn estabiliza la fase  $\beta$  y amplía el campo ( $\alpha + \beta$ ).
- 3) La incorporación de oxígeno en la aleación Zirlo influye en forma muy importante en la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ , mientras que la temperatura de la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  permanece prácticamente sin cambios.

Estas temperaturas son importantes para poder definir algunas de las variables de los procesos de fabricación, aquellas relacionadas con los distintos procesos termomecánicos - temperatura de forja, extrusión, laminación y tratamientos térmicos intermedios-. Estos resultados también llevan a la reflexión en cuanto a **tolerancias y/o posibles apartamientos** respecto de las diferentes Normas Internacionales a que deben ajustarse estos materiales.

## Capítulo 7 ZrNbSn

Con el objetivo de estudiar con más detalle la región rica en Zr del sistema ternario Zr-Sn-Nb (base del ZIRLO) se fundieron tres muestras de composición (Tabla 13):

|   | Aleación*    | Nb<br>%at. | Sn<br>%at. |
|---|--------------|------------|------------|
| 1 | Zr-5Nb-5Sn   | 5,0        | 5,1        |
| 2 | Zr-10Nb-15Sn | 10,0       | 15,0       |
| 3 | Zr-10Nb-30Sn | 9,9        | 30,0       |

**Tabla 13** Composición química de las aleaciones utilizadas en % atómico (%at.). \*Zr por diferencia.

Se realizaron dos tratamientos térmicos: a 800°C durante 60 días; y a 950°C durante 30 días respectivamente. Previamente, las muestras se homogeneizaron a 1050°C (fase  $\beta$ ), y posteriormente se templaron a la temperatura correspondiente a cada recocido. Al finalizar los tratamientos térmicos, fueron enfriadas en agua sin ruptura del tubo de vidrio de sílice. Las composiciones y los tratamientos térmicos fueron elegidos con el objetivo de verificar el trabajo de Korotkova [7].

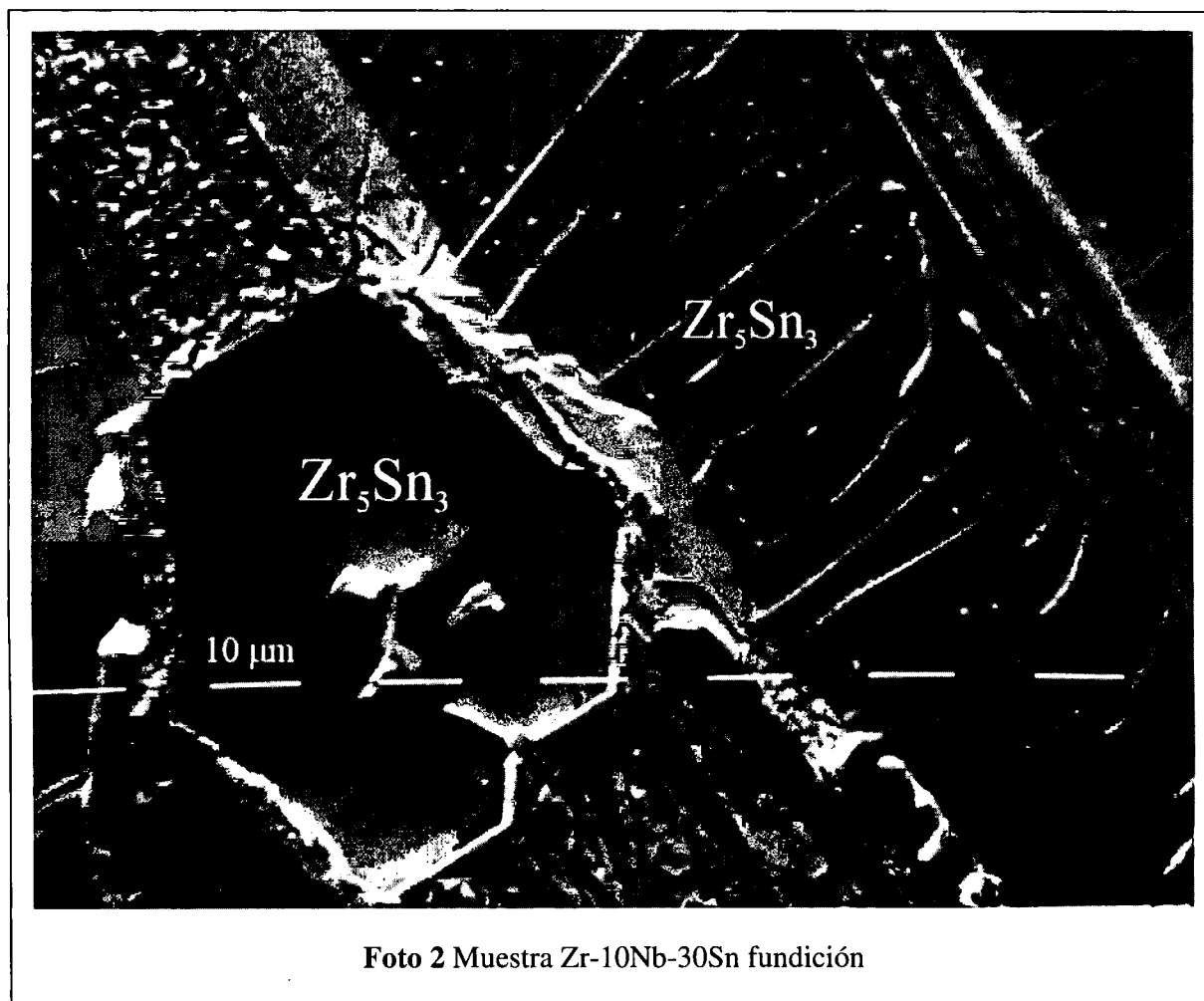
7.1 Muestras de fundición

Se caracterizaron las muestras de fundición por medio de metalografías ópticas y electrónica de barrido, microsonda electrónica y difracción de rayos X. Los resultados se presentan en la Tabla 14

| Muestra      | Observaciones                                                                                                                                                                                              |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zr-5Nb-5Sn   | Material prácticamente homogéneo, escasa cantidad de muy pequeños precipitados de $Zr_5Sn_3$<br>Hipótesis: $L \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$                                                        |
| Zr-10Nb-15Sn | Material bastante homogéneo, podrían haber precipitados de $Zr_5Sn_3$<br>Hipótesis: $L \rightarrow \beta$ mayoritario $\rightarrow \alpha$                                                                 |
| Zr-10Nb-30Sn | Se observó $Zr_5Sn_3$ en forma de placas, entre las cuales existía una zona no identificada.<br>Hipótesis: $L \rightarrow Zr_5Sn_3 +$ zona homogénea no identificada que puede corresponder a fase $\beta$ |

Tabla 14 Caracterización de muestras de fundición (Zr-Nb-Sn)

En la Foto 2 podemos observar la estructura de fundición de la muestra Zr-10Nb-30Sn, que ejemplifica lo descripto en la Tabla 14.



## 7.2 Muestras tratadas térmicamente

Se identificaron por medio de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de electrones retrodifundidos, microanálisis cuantitativo y difracción de rayos X, las fases presentes en las tres aleaciones. En la Tabla 15 hemos resumido todos los resultados obtenidos, los cuales serán analizados a continuación en forma detallada.

| Aleación     | Metalografía y microsonda |                                  |                       | Difracción de Rayos X |                                 | Caracterización de estructuras                   |                                 | Parámetro de red calculado en el presente trabajo, [nm] ( $\beta^{\text{V}}\text{Zr}$ ) |
|--------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
|              | Tratamiento Térmico       | Fases identificadas              | Nb % at. ( $\sigma$ ) | Sn % at. ( $\sigma$ ) | Fases identificadas             | Observaciones                                    | Estructura tipo                 |                                                                                         |
| Zr-5Nb-5Sn   | 800°C                     | hcp                              | 0                     | 4.3 (0.1)             | $\alpha\text{-Zr}$              | bcc transformada ( $\beta^{\text{V}}\text{Zr}$ ) | hcp                             | a=0.3219, c=0.5135                                                                      |
|              |                           | $\beta^{\text{V}}\text{Zr}$ (**) | 4.8 (0.2)             | 2.8 (0.1)             | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                                  | Zr <sub>4</sub> Sn              | a=0.565 a 0.561                                                                         |
|              | 950°C                     | Zr <sub>4</sub> Sn               | 2.3 (0.6)             | 19.2 (3.5)            |                                 |                                                  | hcp                             | a=0.321, c=0.512 ( $\beta^{\text{V}}\text{Zr}$ )                                        |
| Zr-10Nb-15Sn | 800°C                     | $\beta^{\text{V}}\text{Zr}$ :    | 4.8 (0.3)             | 4.7 (0.2)             | $\alpha\text{-Zr}$              | bcc transformada ( $\beta^{\text{V}}\text{Zr}$ ) | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | a=0.846 c=0.578 a                                                                       |
|              |                           | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>  | 1.6 (0.6)             | 34.3 (1.3)            | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> |                                                  | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | a=0.8495, c=0.576                                                                       |
|              |                           | Zr <sub>4</sub> Sn               | 6.7 (0.5)             | 19.7 (0.5)            | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                                  | Zr <sub>4</sub> Sn              | a=0.5603                                                                                |
|              | 950°C                     | bcc                              | 17.3 (1.0)            | 3.1 (1.2)             | bcc                             |                                                  | bcc                             | a=0.352                                                                                 |
|              |                           | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>  | 1.7 (1.2)             | 35.7 (2.0)            | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                                  | Zr <sub>4</sub> Sn              | a=0.565 a 0.561                                                                         |
| Zr-10Nb-30Sn | 800°C                     | Zr <sub>4</sub> Sn               | 7.3 (0.5)             | 20.3 (0.2)            | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                                  | Zr <sub>4</sub> Sn              | a=0.565 a 0.561                                                                         |
|              |                           | bcc                              | 16.3 (0.9)            | 5.1 (0.6)             | bcc                             |                                                  | bcc                             | a=0.353                                                                                 |
|              |                           | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>  | 2.5 (0.8)             | 37.4 (1.2)            | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> |                                                  | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | a=0.846, c=0.577                                                                        |
|              | 950°C                     | bcc                              | 66.6 (15.1)           | 3.3 (2.2)             | bcc                             |                                                  | bcc                             | a <sub>1</sub> =0.351, a <sub>2</sub> =0.333 (***)                                      |
|              |                           | Zr <sub>4</sub> Sn               | 16.5 (7.25)           | 18.7 (1.7)            | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                                  | Zr <sub>4</sub> Sn              | a=0.5597                                                                                |
|              |                           | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>  | 2.8 (0.5)             | 38.6 (0.9)            | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> |                                                  | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | a=0.847, c=0.579                                                                        |
|              |                           | bcc                              | 61.6 (15.4)           | 5.4 (4.5)             | bcc                             |                                                  | bcc                             | a=0.3455                                                                                |
|              |                           | Zr <sub>4</sub> Sn               | 14.3 (1.7)            | 18.7 (1.7)            | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                                  | Zr <sub>4</sub> Sn              | a=0.559                                                                                 |

Tabla 15 Resultados obtenidos en el sistema Zr-Nb-Sn

(\*) El parámetros de red de la fase  $\alpha$  (hcp) tiene la siguiente función:

$$a = (0.32316 - 0.0276 X_{\text{Sn}})$$

$$c = (0.51473 + 0.0284 X_{\text{Sn}} - 0.0064 X_{\text{Sn}}^2)$$

(\*\*)  $\beta^{\text{V}}\text{Zr}$ : bcc transformada en  $\alpha$  Widmanstätten en forma de agujas

(\*\*\*) Usando método Rietveld para analizar los espectros de difracción de Rayos X, se pueden discriminar dos estructuras bcc y sus correspondientes parámetros de red, correspondientes a dos composiciones distintas

### 7.2.1 Metalografía y Microsonda

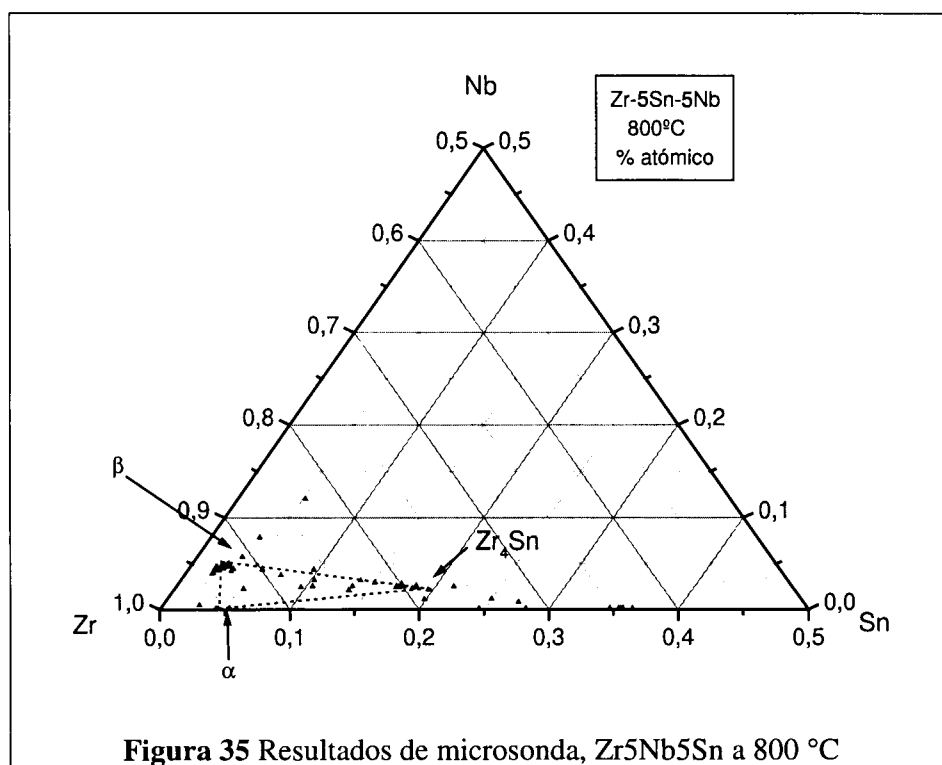
Por medio del análisis metalográfico y de las mediciones realizadas con la microsonda electrónica, se identificaron las fases presentes y sus composiciones correspondientes. (Tabla 16). Para el análisis de la composición, además de calcular los valores medios y su dispersión ( $\sigma$ ), se procedió a graficar los valores medidos en un sistema ternario [78] y de esta manera observar la distribución de composiciones medidas (Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40, Figura 41, Figura 42 y Figura 43).

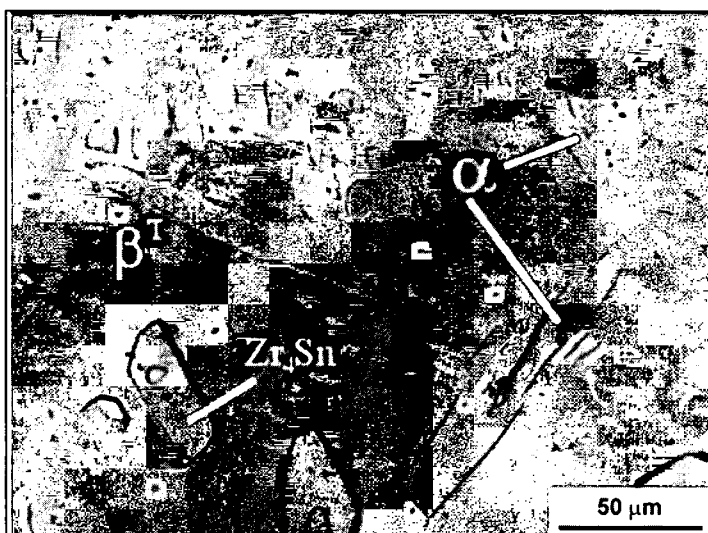
| Aleación     | Tratamiento Térmico | Fases identificadas             | Nb % at. ( $\sigma$ ) | Sn % at. ( $\sigma$ ) |
|--------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Zr-5Nb-5Sn   | 800°C               | hcp                             | 0                     | 4.3 (0.1)             |
|              |                     | bcc                             | 4.8 (0.2)             | 2.8 (0.1)             |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | 2.3 (0.6)             | 19.2 (3.5)            |
| Zr-10Nb-15Sn | 950°C               | bcc.                            | 4.8 (0.3)             | 4.7 (0.2)             |
|              | 800°C               | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | 1.6 (0.6)             | 34.3 (1.3)            |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | 6.7 (0.5)             | 19.7 (0.5)            |
|              |                     | bcc                             | 17.3 (1.0)            | 3.1 (1.2)             |
|              | 950°C               | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | 1.7 (1.2)             | 35.7 (2.0)            |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | 7.3 (0.5)             | 20.3 (0.2)            |
| Zr-10Nb-30Sn | 800°C               | Bcc                             | 16.3 (0.9)            | 5.1 (0.6)             |
|              |                     | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | 2.5 (0.8)             | 37.4 (1.2)            |
|              |                     | bcc                             | 66.6 (15.1)           | 3.3 (2.2)             |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | 16.5 (7.25)           | 18.7 (1.7)            |
|              | 950°C               | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | 2.8 (0.5)             | 38.6 (0.9)            |
|              |                     | bcc                             | 61.6 (15.4)           | 5.4 (4.5)             |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | 14.3 (1.7)            | 18.7 (1.7)            |

**Tabla 16** Resultados experimentales: identificación metalográfica .de las fases presentes, valores medios de su composición con su correspondiente dispersión ( $\sigma$ ).

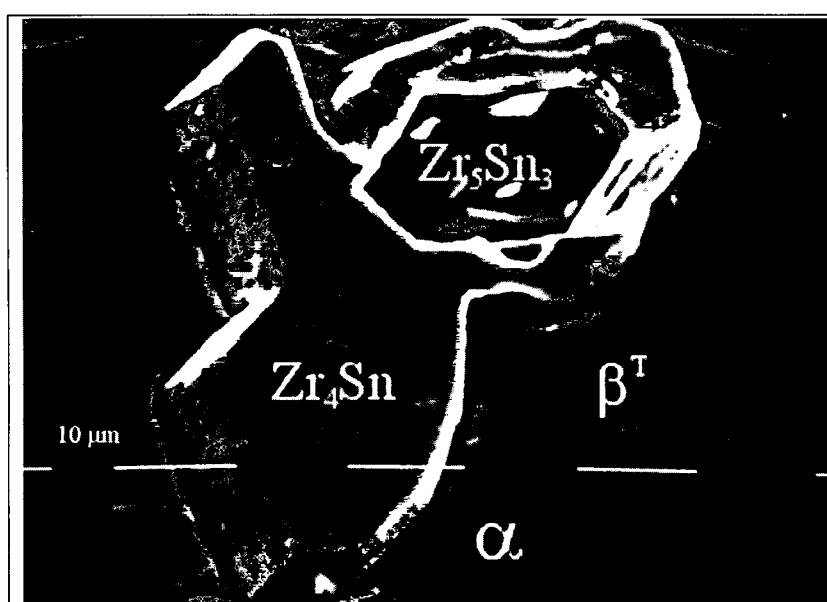
### 1) Aleación Zr-5Nb-5Sn

En la aleación Zr-5Nb-5Sn, (Figura 35) tratada térmicamente a 800°C, se identifican las fases  $\alpha$  (hcp),  $\beta^T$  (bcc) y  $Zr_4Sn$  (Foto 3). Minoritariamente se observa la fase  $Zr_5Sn_3$  en disolución, como podemos ver en la Foto 4 (reacción peritectoide  $Zr_5Sn_3 + \beta Zr \rightarrow Zr_4Sn$ ). La muestra tratada térmicamente a 950 °C (Figura 36) es homogénea, observándose solamente la fase  $\beta^T$  (Foto 5).

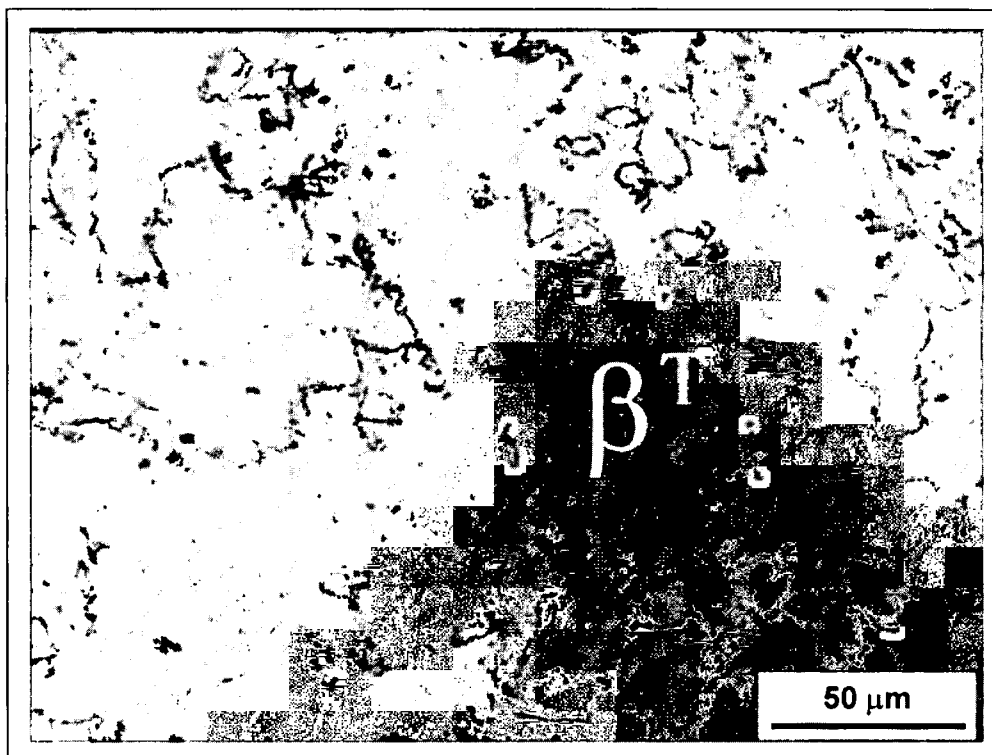
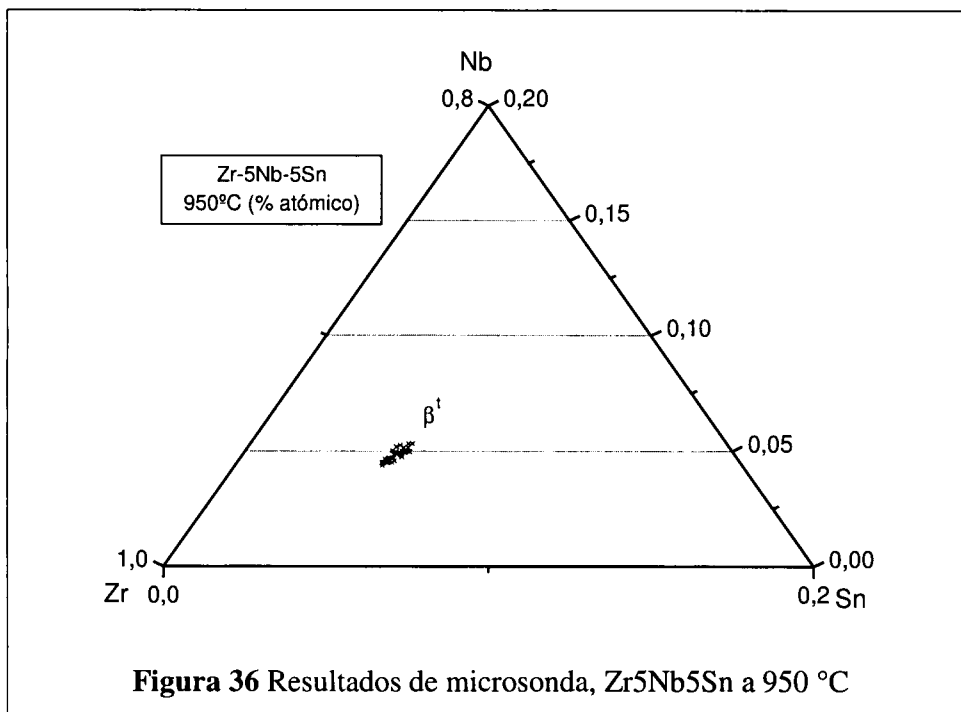




**Foto 3** Muestra Zr<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Nb, microscopía óptica, tratamiento térmico a 800 °C, se observa fases  $\alpha$  (hcp),  $\beta^T$  y Zr<sub>4</sub>Sn



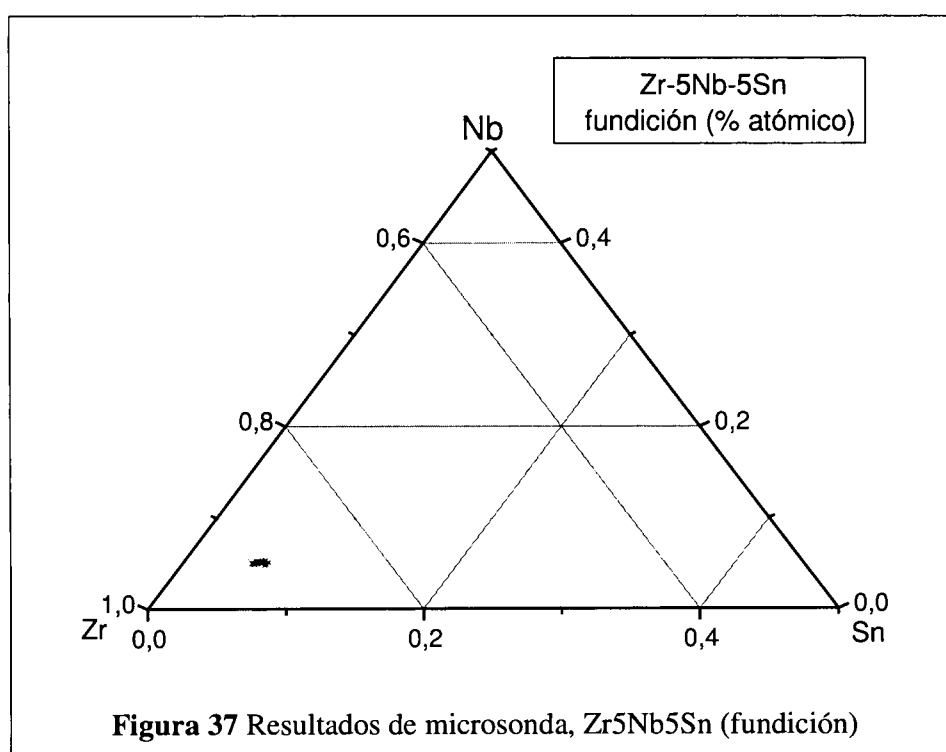
**Foto 4** Zr-5Nb-5Sn (800°C) fase Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> en disolución en Zr<sub>4</sub>Sn (MEB).



**Foto 5** Muestra Zr5Sn5Nb, microscopía óptica, tratamiento térmico a 950°C, se observa fases  $\alpha$ Zr,  $\beta^T$  y Zr<sub>4</sub>Sn

En la Figura 37 podemos ver las composiciones medidas en la muestra de fundición que indican que la aleación sufrió la transformación  $L \rightarrow \beta\text{Zr}$ .

Se identificó como  $\beta^T$  a la región de la muestra que a la temperatura de tratamiento es fase ( $\beta\text{Zr}$ ) y que al enfriarla transforma en fase ( $\alpha\text{Zr}$ ), con composición y microestructura diferentes a las correspondientes de la fase ( $\alpha\text{Zr}$ ) de equilibrio, siendo la estructura cristalográfica (hcp) en ambas fases  $\alpha$ .

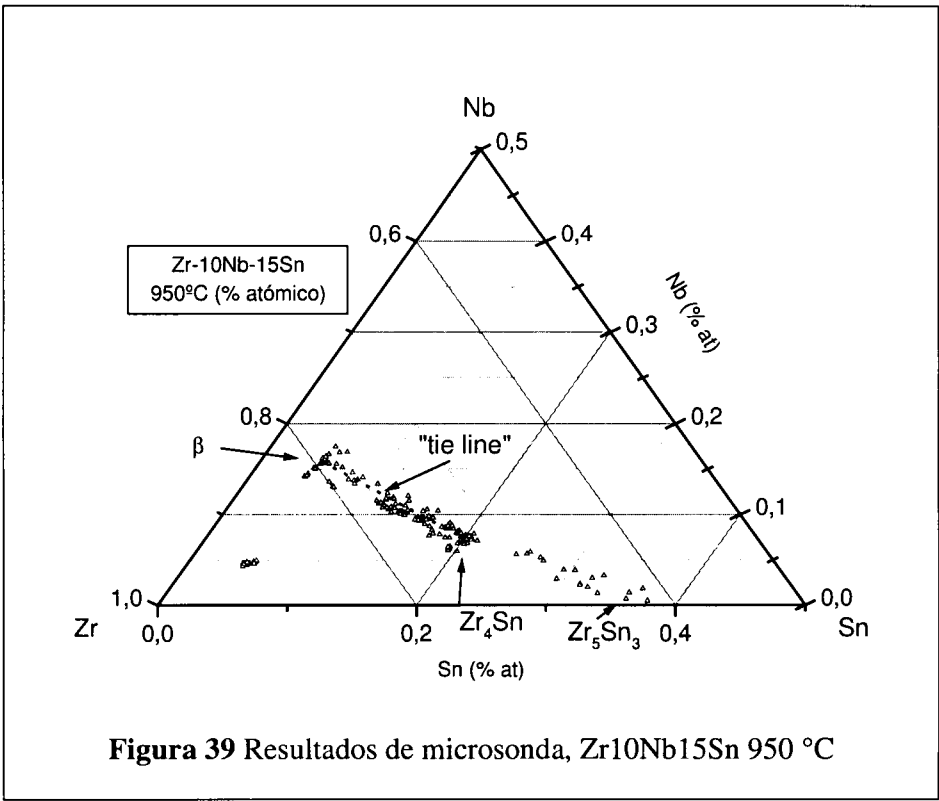
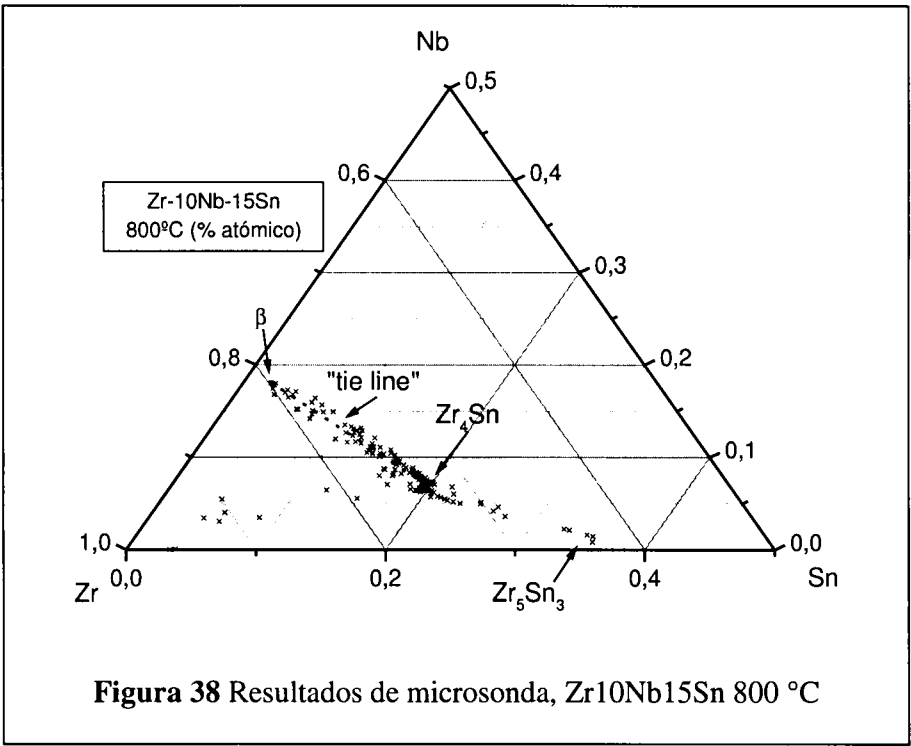


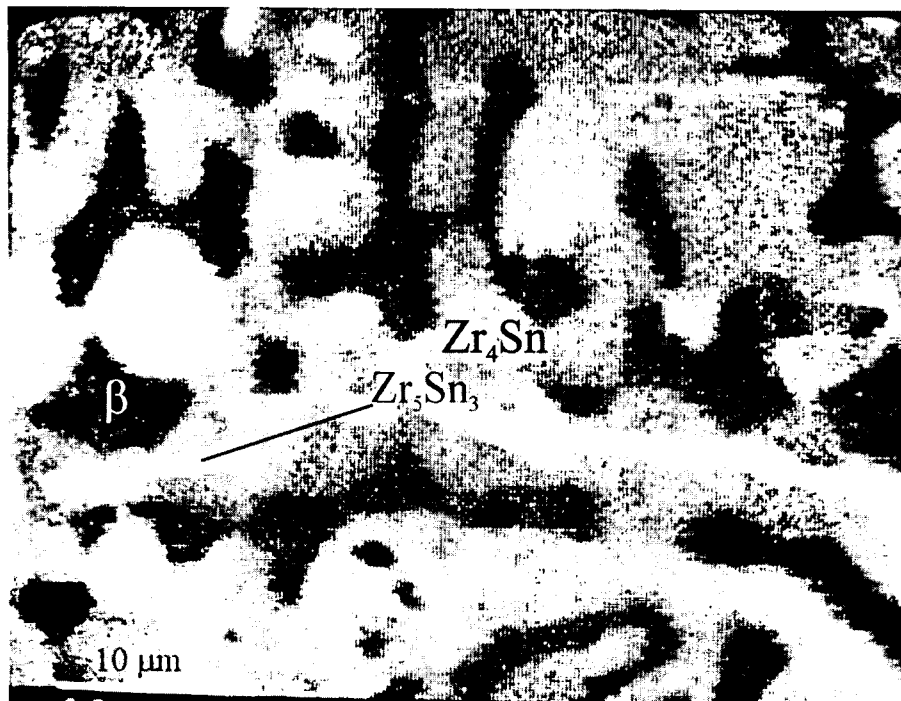
Del análisis de los resultados correspondientes a la aleación Zr-5Nb-5Sn podemos señalar que la aleación se halla en el campo de existencia de la fase  $\beta$ , desde el líquidus y hasta por lo menos 950 °C. La muestra tratada térmicamente a 800 °C se encuentra en el campo ternario ( $\alpha$ Zr +  $\beta$ Zr + Zr<sub>4</sub>Sn) pero aún lejos del equilibrio, situación que puede observarse en la dispersión de los valores de composición de la fase  $\beta$ Zr y en los escasos valores de composición correspondientes a la fase Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, en disolución.

## 2) Aleación Zr-10Nb-15Sn

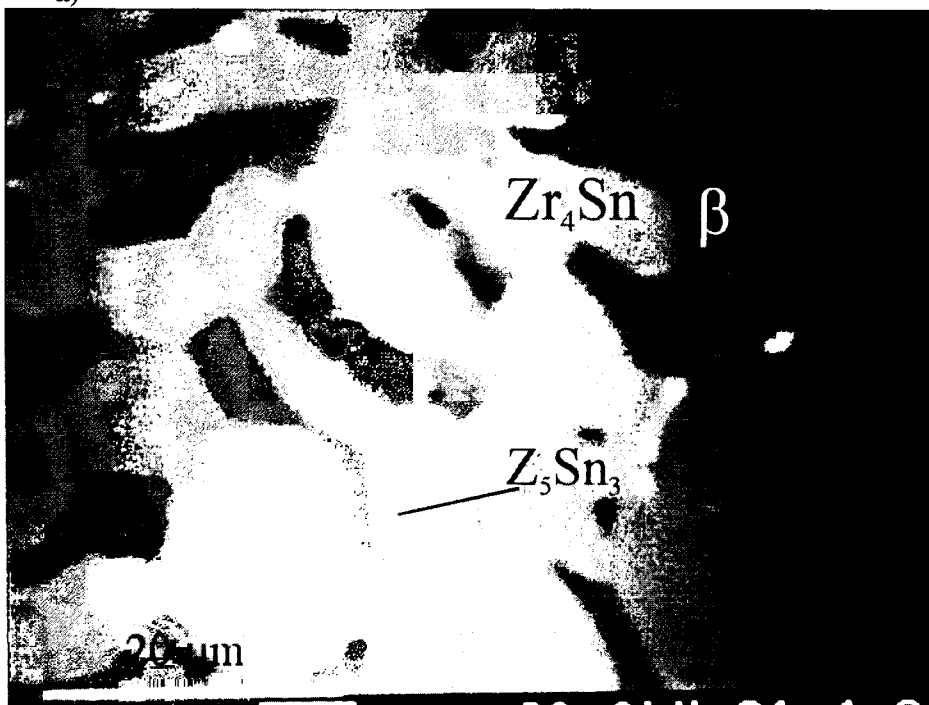
A partir del análisis de los resultados de microsonda correspondientes a la aleación Zr-10Nb-15Sn tratada térmicamente a 800°C y 950°C (Figura 38 y Figura 39) se identificaron las fases Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, Zr<sub>4</sub>Sn,  $\beta$ Zr (bcc). Con el objeto de ilustrar dichas fases presentes en la Foto 6, se puede ver una región de la muestra (no representativa) donde la fracción de la fase Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> es importante. En la Figura 40 se puede ver la distribución de la composición del material de fundición.

Del análisis de los resultados anteriormente descriptos podemos indicar que se ha partido de un material de fundición cuasi-homogeneo (presencia de precipitados muy pequeños de Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>), que al ser tratado térmicamente a 800°C y 950 °C muestra la presencia de dos fases principales ( $\beta$ Zr y Zr<sub>4</sub>Sn) y una tercera (Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>) en camino de disolución (reacción peritectoide  $\beta$ Zr + Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Zr<sub>4</sub>Sn). En ambas temperaturas queda marcada la línea de equilibrio de dos fases conjugadas ( $\beta$ Zr y Zr<sub>4</sub>Sn) “tie line”.





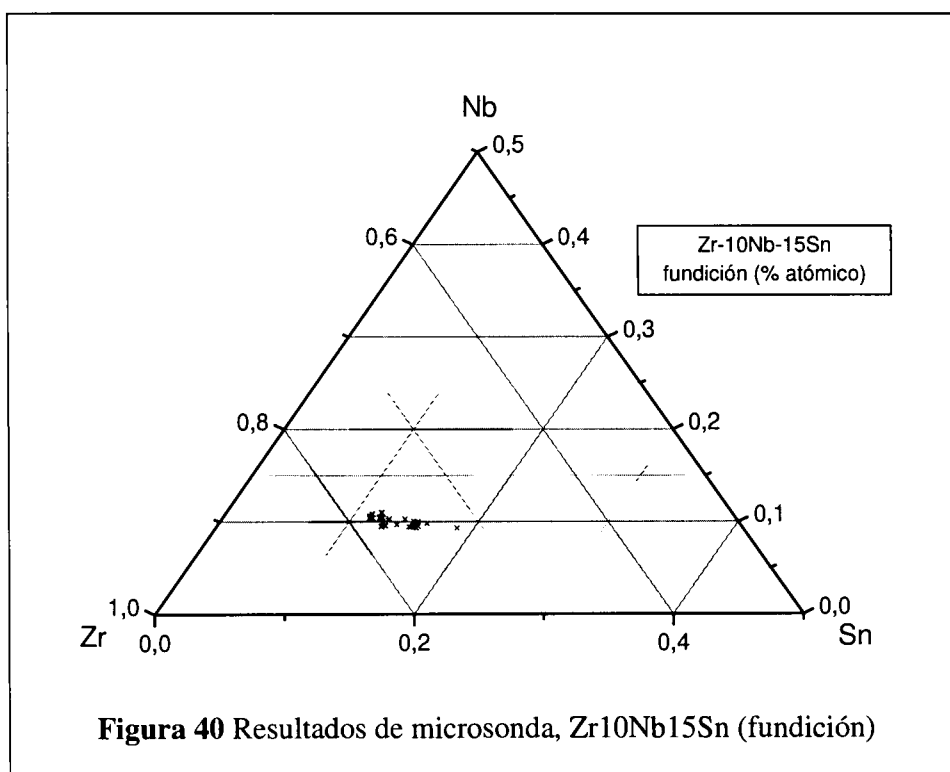
a)



b)

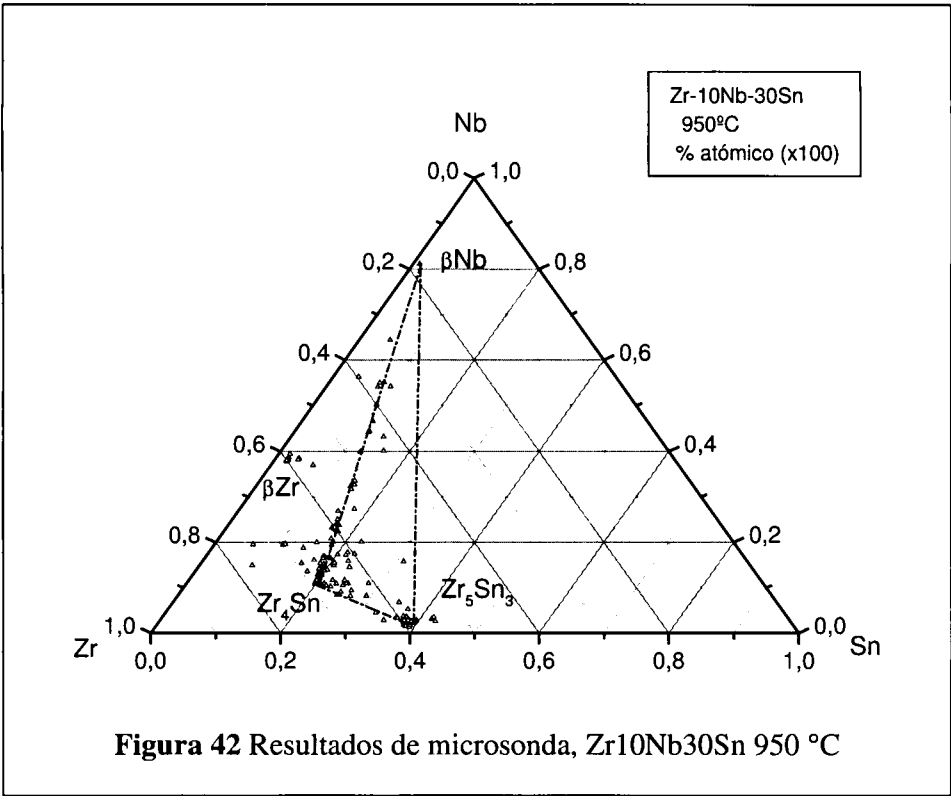
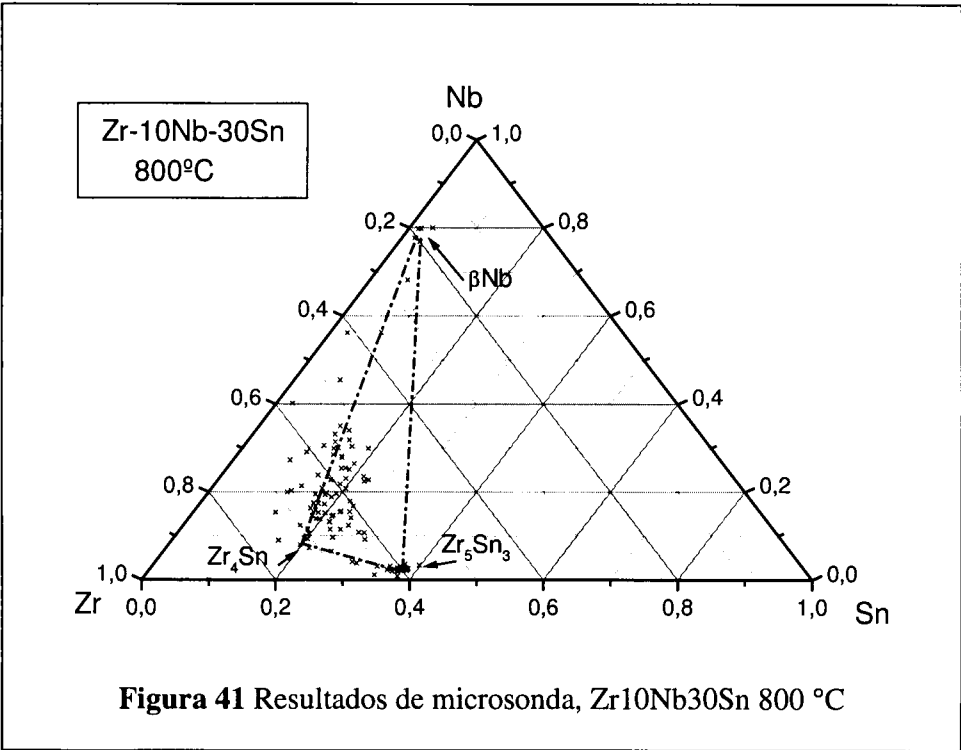
Foto 6 Zr-10Nb-15Sn, micrografía de electrones retrodifundidos, se identificaron las fases  $Zr_5Sn_3$ ,  $Zr_4Sn$ ,  $\beta$  (bcc)

- a) tratamiento térmico a 800°C
- b) tratamiento térmico a 950 °C.



### 3) Aleación Zr-10Nb-30Sn

En la aleación Zr-10Nb-30Sn tratada térmicamente a 800°C y a 950°C (Figura 41 y Figura 42) se observaron las fases  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ ,  $\beta$  (bcc) y  $\text{Zr}_4\text{Sn}$ . (Foto 7, Foto 8, Foto 9). En la Figura 43 podemos observar las composiciones medidas en la muestra de fundición.



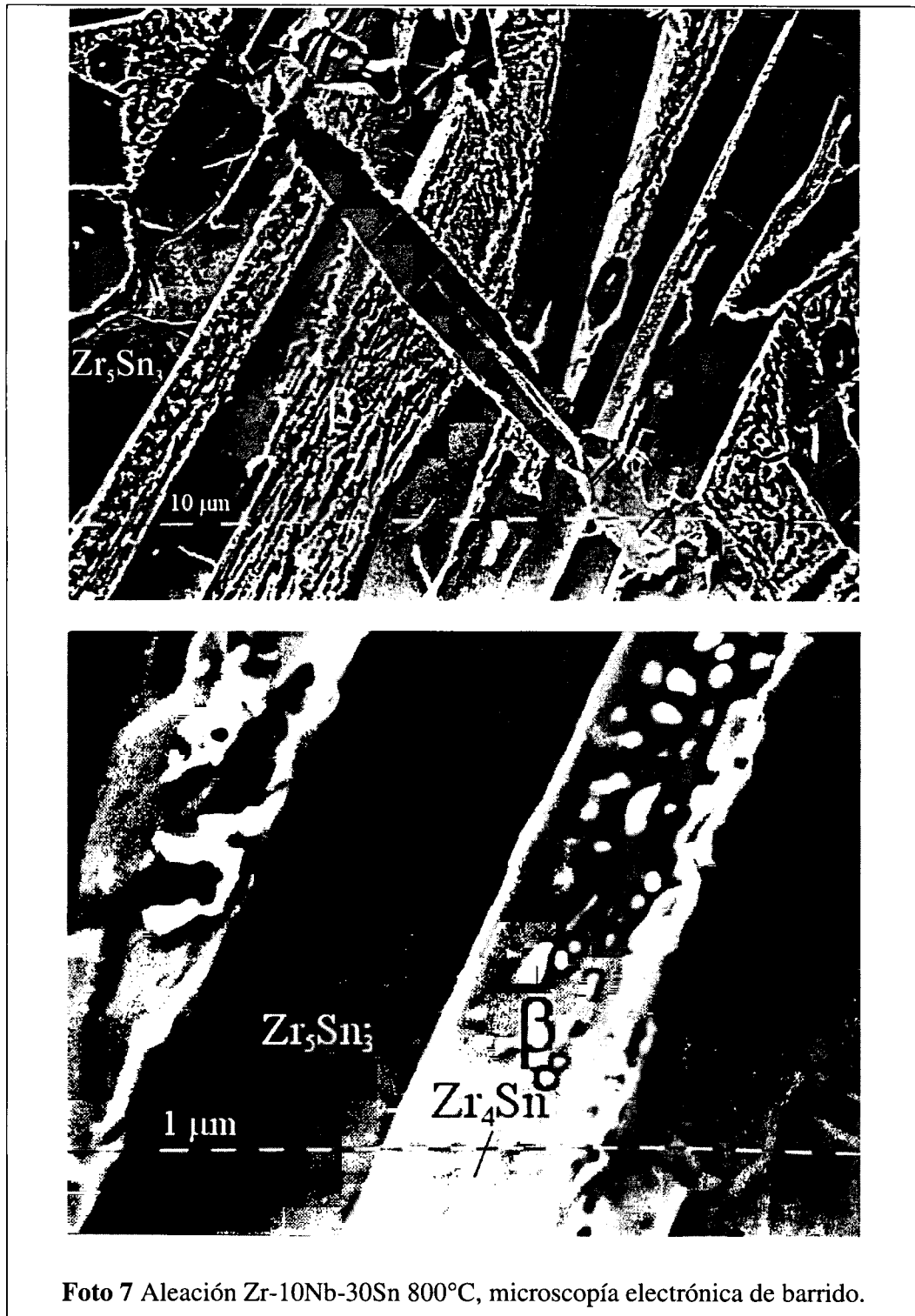
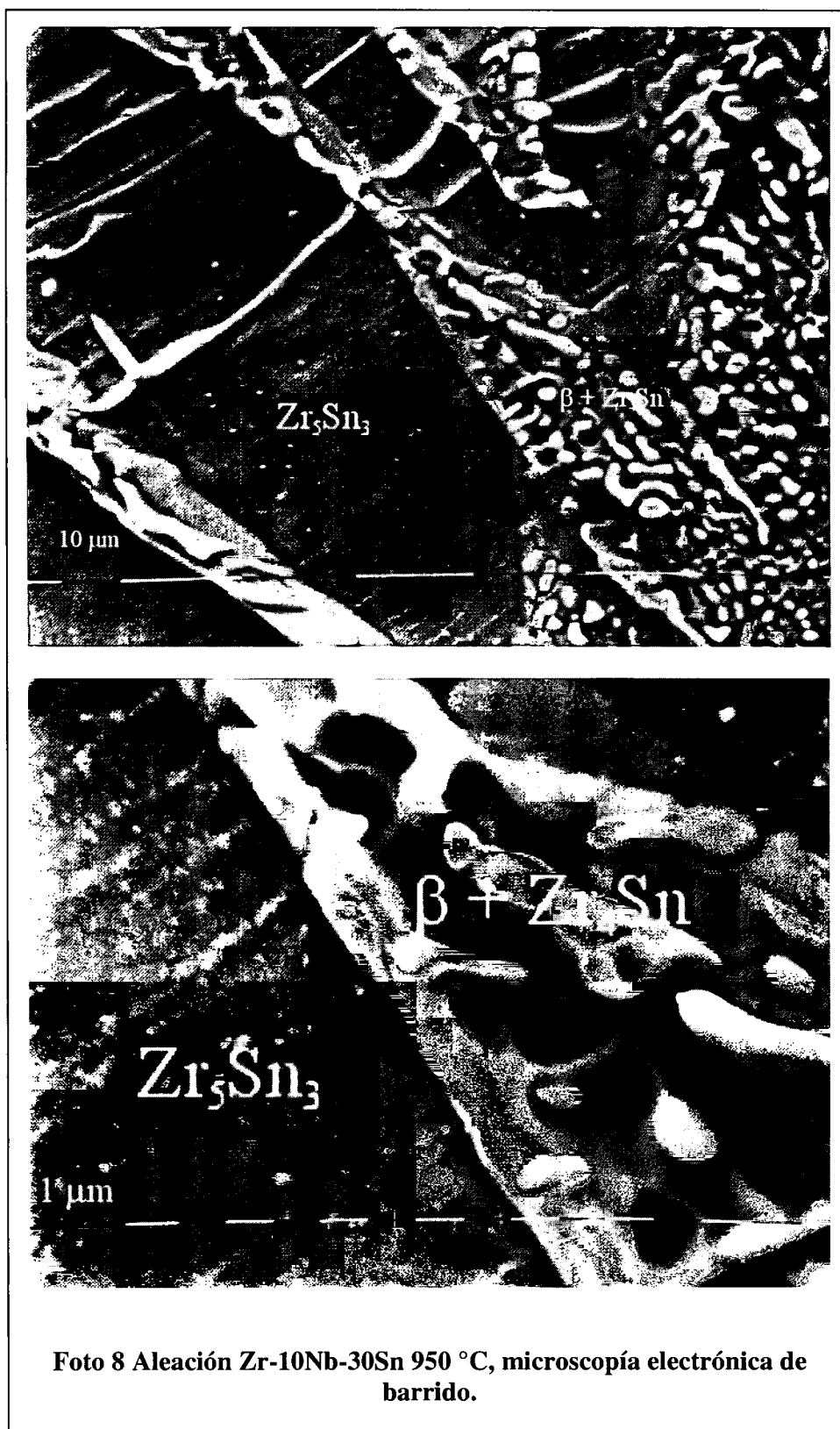
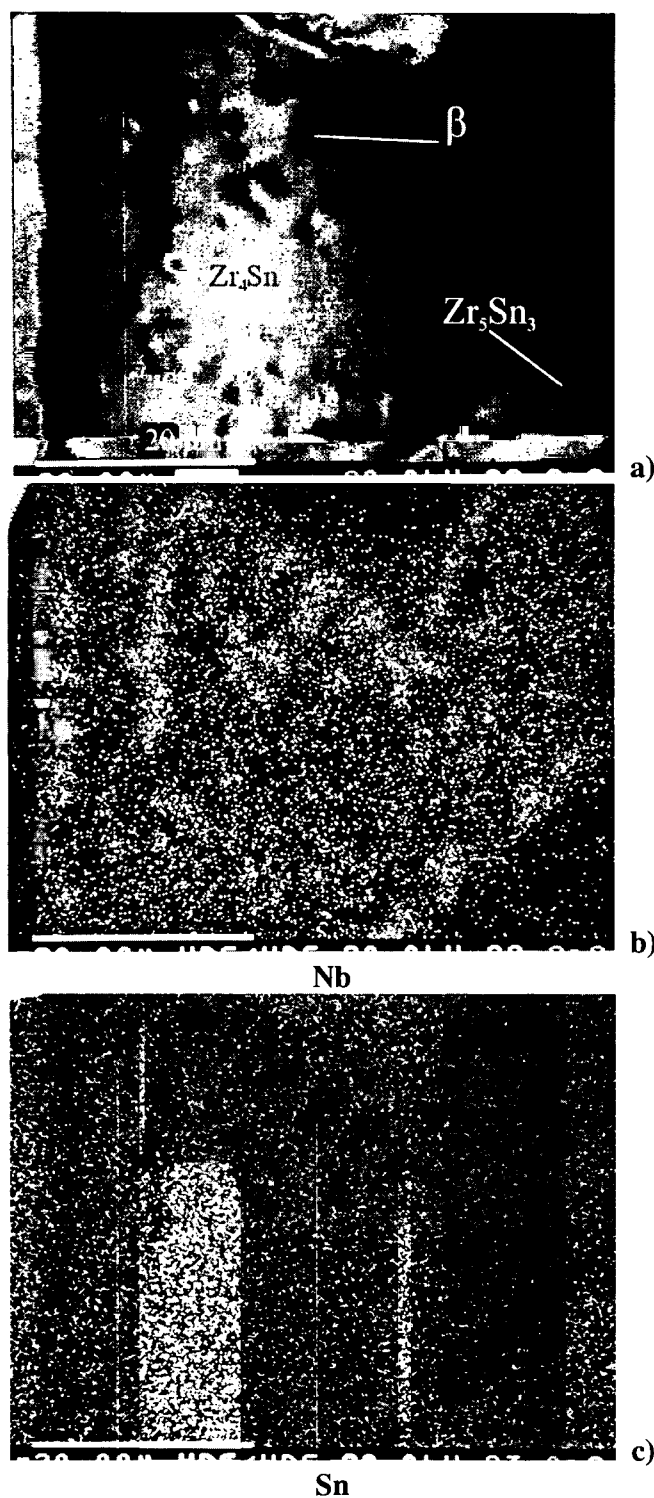
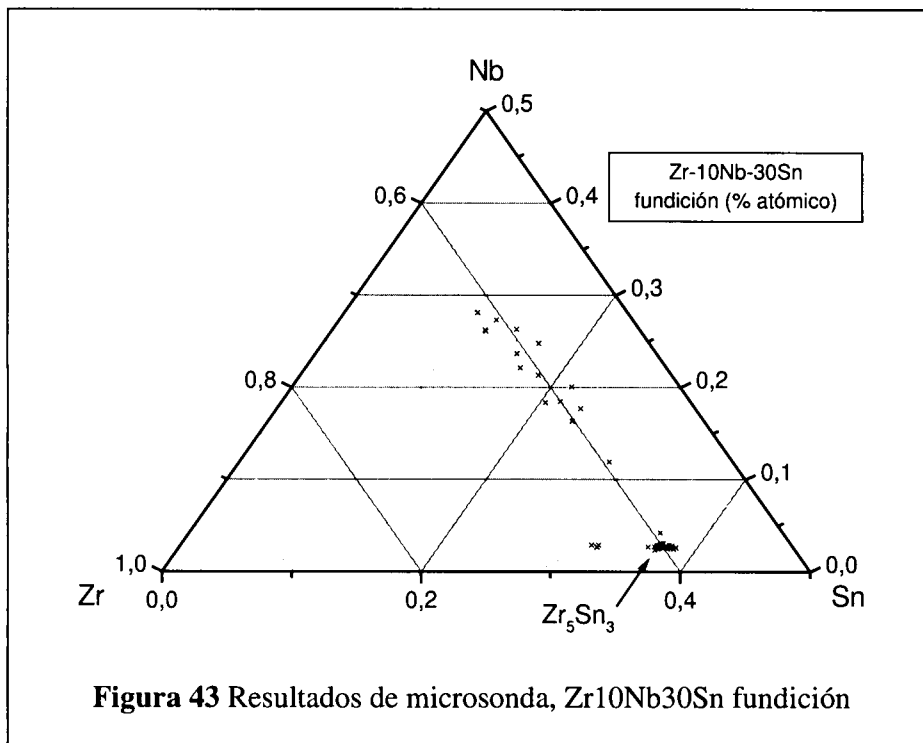


Foto 7 Aleación Zr-10Nb-30Sn 800°C, microscopía electrónica de barrido.





**Foto 9** Zr-10Nb-30Sn 950 °C, tres imágenes de microsonda electrónica de la misma zona, a) Imagen de electrones retrodifundidos, b) Distribución de Nb c) Distribución de Sn.



Del análisis de los mapas de composición (Figura 41, Figura 42 y Figura 43) y de las metalografías (Foto 7, Foto 8 y Foto 9) correspondientes a esta aleación podemos destacar que:

1. El material de fundición (as cast) presenta una alta concentración de fase  $Zr_5Sn_3$  y menores cantidades de fase  $\beta Zr$ , ambas fases de alta temperatura en esta región.
2. Al ser tratado térmicamente a  $800^\circ C$  las fases presentes en la aleación han evolucionado mostrando la presencia de la fase  $\beta Zr$ ,  $Zr_5Sn_3$  y regiones que corresponden a la fase  $Zr_4Sn$  con una amplia gama de concentraciones con centro en el 16% Nb y 19% Sn. Estos resultados indican que aunque el sistema está evolucionando, aún está muy lejos del equilibrio.
3. Al ser tratado térmicamente a  $950^\circ C$  las mediciones de composición se distribuyen dibujando un campo ternario en el cual identificamos las fases  $Zr_5Sn_3$ ,  $Zr_4Sn$  y la fase bcc ( $\beta$ ) en una amplia gama de composiciones (del 15 al 80% Nb), también indicando

que el sistema aún no llegó a su equilibrio final. La amplia gama de composiciones de la fase bcc ( $\beta$ ) se debe al efecto combinado de la reacción peritectoide  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3 + \beta(\text{ZrNb}) \rightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$  y de la presencia del gap de miscibilidad ( $\beta\text{Zr} + \beta\text{Nb}$ ) proveniente del sistema ZrNb.

4. Debemos destacar que la fase  $\text{Zr}_4\text{Sn}$  admite en solución sólida hasta  $\approx 15\%$  atómico de Nb, el que reemplaza al Zr en la fase intermetálica  $\text{Zr}_4\text{Sn}$ .

### 7.2.2 Difracción de rayos X<sup>(6)</sup>

Se identificaron las fases presentes en las tres aleaciones. En la Tabla 17 se han resumido los resultados obtenidos.

- 1) En la aleación Zr-5Nb-5Sn, los diagramas de difracción para ambos tratamientos térmicos son casi idénticos. Se pueden observar mayoritariamente los picos de la fase  $\alpha\text{Zr}$ . La muestra tratada térmicamente a  $800^\circ\text{C}$  contiene dos líneas independientes correspondientes a la fase  $\text{Zr}_4\text{Sn}$ . Ambos diagramas contienen una línea no identificada, que corresponde a un valor de  $2\Theta = 44^\circ$  y una intensidad relativa importante (varía entre el 22% y el 50%), la cual podría corresponder a un óxido del ZrNb.

---

<sup>6</sup> Agradezco muy especialmente a la Dr. M. Ortiz Albuixech por su invaluable ayuda en el análisis de los resultados de difracción de rayos X.

- 2) En la aleación Zr-10Nb-15Sn se identificaron las fases  $\beta$ Zr y  $Zr_4Sn$  en ambos tratamientos térmicos. En la aleación tratada térmicamente a 800°C también se identificaron picos correspondientes a la fase  $Zr_5Sn_3$ . Estos resultados analizados en conjunto con los descritos en 7.2.1 nos indicarían que la fase  $Zr_5Sn_3$  se está disolviendo de acuerdo a la reacción peritectoide  $Zr_5Sn_3 + \beta \rightarrow Zr_4Sn$ . De esta discusión se concluye que la aleación Zr-10Nb-15Sn se encuentra en el campo binario  $\beta$ Zr +  $Zr_4Sn$  .
- 3) En la aleación Zr-10Nb-30Sn (observamos como ejemplo el difractograma en la Figura 44) se identificaron, en ambos tratamientos térmicos, las fases  $Zr_5Sn_3$ ,  $Zr_4Sn$ , y bcc minoritaria.

| Muestra      | Tratamiento Térmico | Fases identificadas           | Observaciones                    |
|--------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Zr-5Nb-5Sn   | 800                 | hcp<br>$Zr_4Sn$               | bcc transformada ( $\beta^T$ Zr) |
|              | 950                 | hcp                           | bcc transformada ( $\beta^T$ Zr) |
| Zr-10Nb-15Sn | 800                 | $Zr_4Sn$<br>bcc<br>$Zr_5Sn_3$ |                                  |
|              | 950                 | $Zr_4Sn$<br>bcc               |                                  |
| Zr-10Nb-30Sn | 800                 | $Zr_5Sn_3$<br>$Zr_4Sn$<br>bcc |                                  |
|              | 950                 | $Zr_5Sn_3$<br>$Zr_4Sn$<br>bcc |                                  |

**Tabla 17** Resultados experimentales: difracción de rayos X

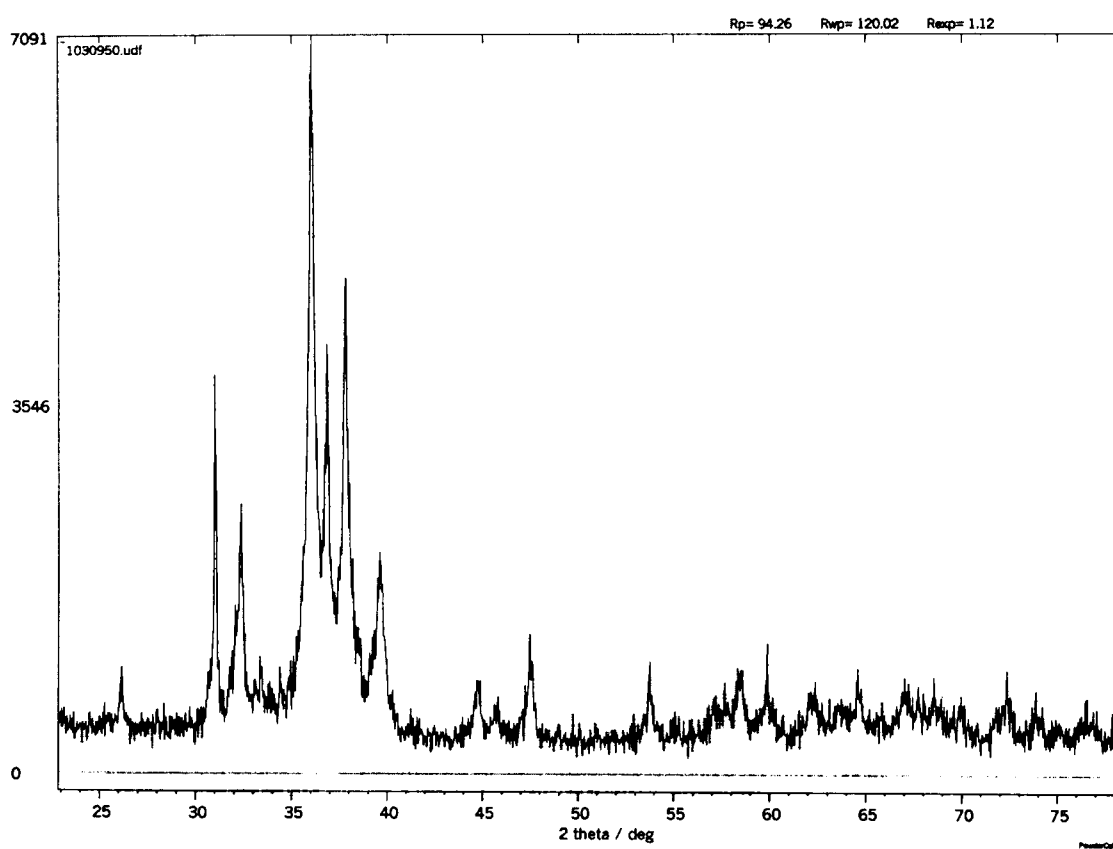
Se calcularon los parámetros de red usando el método de extrapolación por cuadrados mínimos de Cohen [79] cuyos resultados se presentan en la Tabla 18.

| Muestra      | Tratamiento Térmico | Fases identificadas             | Parámetros de red bibliografía [26], [nm] | Parámetro de red calculado en el presente trabajo, [nm] |
|--------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Zr-5Nb-5Sn   | 800                 | hcp                             | (*)                                       | a=0.3219, c=0.5135 (β <sup>T</sup> Zr)                  |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | a= 0.565 a 0.561                          | a=0.563                                                 |
|              | 950                 | hcp                             | (*) a= 0.322, c = 0.516                   | a=0.321, c=0.512 (β <sup>T</sup> Zr)                    |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | a= 0.565 a 0.561                          | a=0.5603                                                |
| Zr-10Nb-15Sn | 800                 | bcc                             |                                           | a=0.352                                                 |
|              |                     | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | a= 0.846 c=0.578 a 0.5795                 | a = 0.8495<br>c = 0.576                                 |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              | a= 0.565 a 0.561                          | a=0.560                                                 |
|              | 950                 | bcc                             |                                           | a=0.353                                                 |
| Zr-10Nb-30Sn | 800                 | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | a= 0.846 c=0.578 a 0.5795                 | a=0.846, c=0.577                                        |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                           | a = 0.5597                                              |
|              |                     | bcc                             |                                           | a1=0.351, a2=0.333 <sup>7</sup>                         |
|              | 950                 | Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | a= 0.846 c=0.578 a 0.5795                 | a=0.847, c=0.579                                        |
|              |                     | Zr <sub>4</sub> Sn              |                                           | a=559                                                   |
|              |                     | bcc                             |                                           | a=3455                                                  |

**Tabla 18** Parámetros de red calculados para las fase encontradas en el sistema Zr-Sn-Nb

(\*) El parámetros de red de la fase α (hcp) tiene la siguiente función:  
 $a = (0.32316 - 0.0276 X_{Sn}), c = (0.51473 + 0.0284 X_{Sn} - 0.0064 X_{Sn}^2)$

<sup>7</sup> Usando método Rietveld para analizar los espectros de difracción de Rayos X, se pueden discriminar dos estructuras bcc y sus correspondientes parámetros de red.



**Figura 44** Difracción de RX Zr 10Nb30Sn 800 °C

### 7.3 Discusión

A partir del análisis de los resultados presentados (Tabla 15), podemos afirmar que ninguna de las muestras ha llegado completamente al equilibrio, pero su evolución nos permite señalar que:

- ✓ En la muestra Zr-5Nb-5Sn, que presenta una estructura de fundición homogénea, observamos a 800 °C una zona de tres fases formada por fase hcp ( $\alpha$ ), bcc ( $\beta^T\text{Zr}$ ) y  $\text{Zr}_4\text{Sn}$ ; y a 950 °C solamente una zona de fase bcc ( $\beta^T\text{Zr}$ ).
  
- ✓ A partir de la muestra Zr-10Nb-15Sn, que presenta una estructura de fundición homogénea con presencia de fase bcc ( $\beta$ ) y  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$  muy pequeña y dispersa

homogéneamente, podemos concluir que a 800 °C y a 950 °C existe una zona bifásica con la presencia de fase Zr<sub>4</sub>Sn y bcc (β) en la cual aún permanece fase Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> en disolución.

- ✓ A partir de las muestras de fundición de Zr-10Nb-30Sn, que presentan fase bcc (β) y Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, podemos observar que a 800 °C y a 950 °C nos encontramos con una zona trifásica formada por bcc (β), Zr<sub>4</sub>Sn y Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>. Debemos notar que las mismas no han llegado al equilibrio luego de los tratamientos térmicos realizados.

Al comparar nuestros resultados con los presentados en los trabajos de Ivanov [6] y Korotkova y col. [7], las fases que deberían estar presentes en nuestras muestras son (Tabla 19):

| Tratamiento Térmico | Zr-5Nb-5Sn                   | Zr-10Nb-15Sn                                | Zr-10Nb-30Sn,                                                           |
|---------------------|------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 940°C               | no informan                  | bcc, Nb <sub>3</sub> Sn, Zr <sub>4</sub> Sn | Zr <sub>4</sub> Sn, Nb <sub>3</sub> Sn, Zr <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> |
| 800°C               | bcc, hcp, Zr <sub>4</sub> Sn | No informan                                 | no informan                                                             |
| 900°C               | bcc, hcp, Zr <sub>4</sub> Sn | No informan                                 | no informan                                                             |
|                     |                              |                                             |                                                                         |

**Tabla 19** Resultados presentados en los trabajos de Ivanov [6] y Korotkova y col.

Las principales discrepancias se encuentran en la zona de composiciones de Zr menores al 80 % at., y radican fundamentalmente en la identificación de dos campos ternarios en los cuales se encontraría presente la fase intermetálica Nb<sub>3</sub>Sn. Estos campos ternarios son: a) el formado por las fases bcc/ Nb<sub>3</sub>Sn/ Zr<sub>4</sub>Sn y b) el formado por las fases Zr<sub>4</sub>Sn/Nb<sub>3</sub>Sn/Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>.

El análisis de los resultados centrados en la muestra Zr-10Nb-30Sn indicaría la existencia de una zona ternaria, formada por las fases bcc/Zr<sub>4</sub>Sn/Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, y la no existencia de ninguno de los dos campos ternarios propuestos por Korotkova y col. para esta zona del diagrama ternario.

Se presenta en el corte isotérmico a 950°C el campo ternario (bcc/Zr<sub>4</sub>Sn/Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>) propuesto en el presente trabajo (Figura 45).

Se debe destacar que la solubilidad medida del Nb en la fase Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> es de hasta 2,8% at. Nb, que la solubilidad del Nb en la fase Zr<sub>4</sub>Sn es de hasta 7,3 % at. Nb.

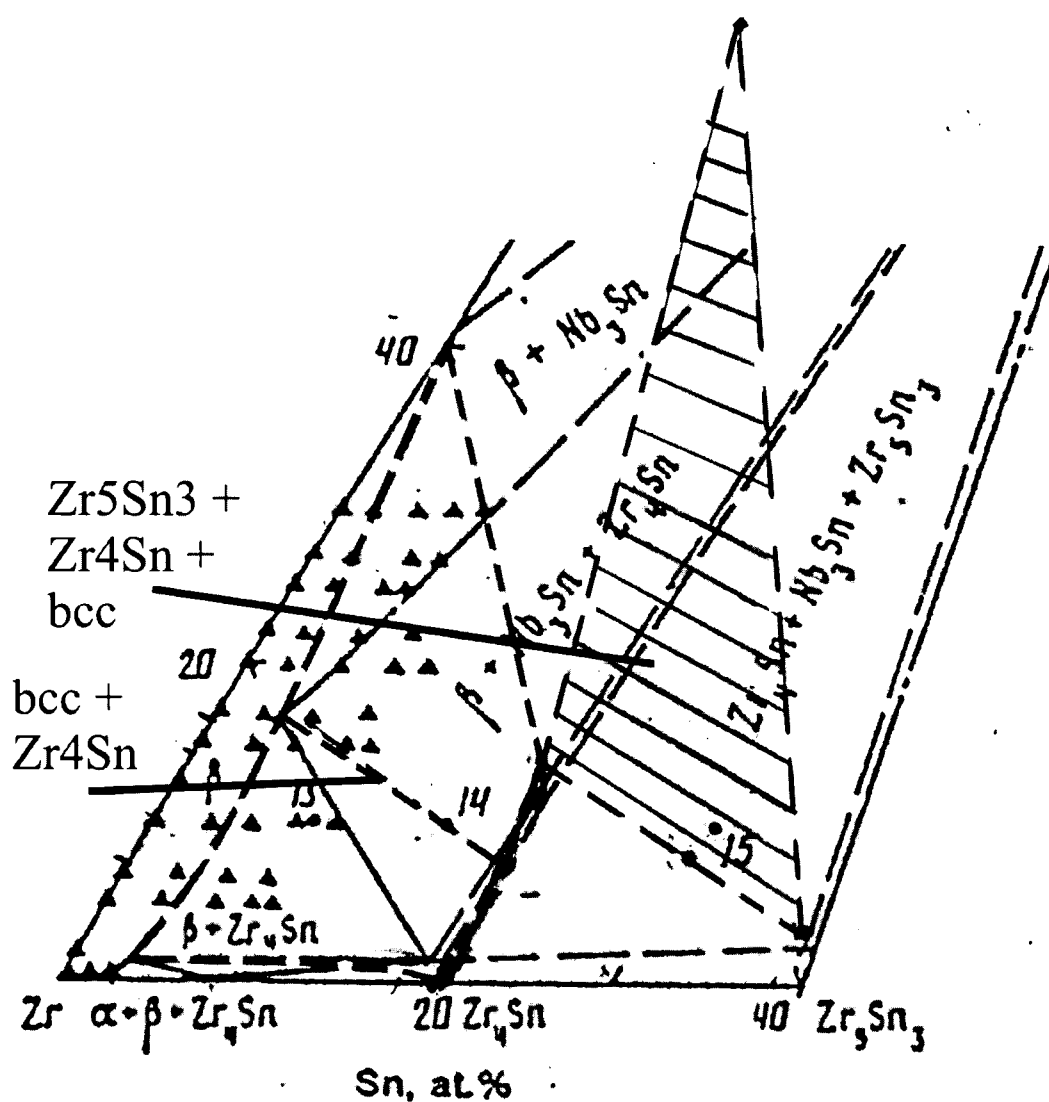


Figura 45 Comparación entre los resultados a 950 °C del presente trabajo y los de Korotkova y col. 7]

## 7.4 Conclusiones

Por medio del análisis de los resultados hemos llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) En la muestra Zr-5Nb-5Sn hemos determinado una zona de tres fases formada por hcp ( $\alpha$ ), bcc ( $\beta$ ) y  $\text{Zr}_4\text{Sn}$  a 800 °C; y solamente una zona de fase bcc ( $\beta$ ) a 950 °C.
- 2) En la muestra Zr-10Nb-15Sn hemos determinado una línea de equilibrio de dos fases conjugadas ( $\beta\text{Zr}$  y  $\text{Zr}_4\text{Sn}$ ) en la zona bifásica correspondiente a 800 °C y a 950 °C.
- 3) En la muestra Zr-10Nb-30Sn proponemos la existencia una zona trifásica formada por bcc ( $\beta$ ),  $\text{Zr}_4\text{Sn}$  y  $\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ , a 800 °C y a 950 °C.

## Capítulo 8 Conclusiones

Con respecto a las distintas líneas temáticas desarrolladas, se concluye que:

- ❖ El estudio de la región del diagrama ZrNbFe correspondiente a la fase precipitada del tipo  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  reportado en la literatura nos condujo a los siguientes resultados:
  - i) El intermetálico cuya fórmula es  $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$  corresponde cristalográficamente a la fase de Laves hexagonal C14 con parámetros de red  $a = 0.5327 \text{ nm}$  y  $c = 0.8630 \text{ nm}$ .
  - ii) Se identificó la región trifásica ( $\beta + \lambda_1 + \lambda_2$ ) delimitada por  $\beta$  (Zr 36,2 % at. Nb 3,2 % at. Fe),  $\lambda_1$  (Zr 14,8 % at. Nb 31,7 % at. Fe) y  $\lambda_2$  (Zr 31,0 % at. Nb 31,7 % at. Fe)<sup>(8)</sup>
- ❖ El estudio de la influencia de pequeñas variaciones en las concentraciones de los aleantes del Zirlo, en las temperaturas de transformación, nos indica que:
  - iii) Las temperaturas de transformación de fase correspondientes al Zirlo con 0,2 % at. de Fe y 0,7 %at. de Fe fueron:
    - c)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 741^\circ\text{C}$  y  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 973^\circ\text{C}$ , en la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.2Fe;
    - d)  $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} = 712^\circ\text{C}$  y  $T_{\alpha + \beta \leftrightarrow \beta} = 961^\circ\text{C}$ , en la aleación Zr-1Nb-0.8Sn-0.7Fe.
  - iv) La variación entre el 0,2% at. y el 0,7% at. de Fe modifica las temperaturas de transformación correspondientes al Zirlo, ampliando el campo bifásico ( $\alpha + \beta$ ).

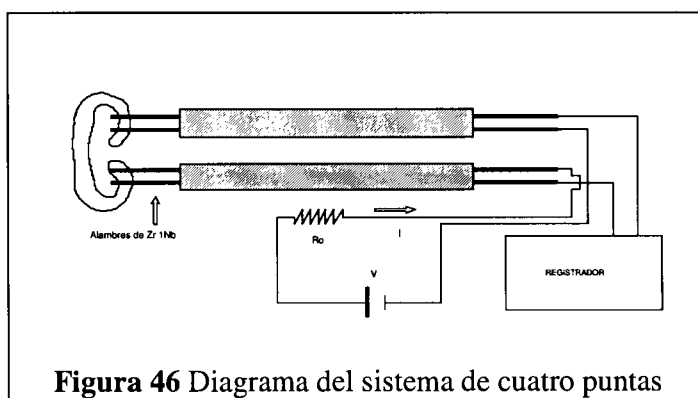
---

<sup>8</sup> Zr por diferencia

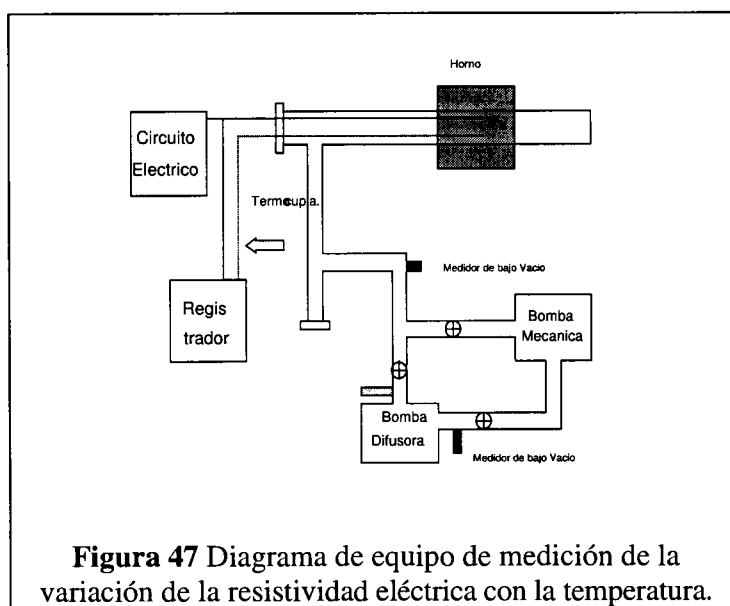
- v) La incorporación de Sn estabiliza la fase  $\beta$  y amplía el campo bifásico ( $\alpha + \beta$ ).
  - vi) La incorporación de O modifica en forma muy importante la temperatura de transformación  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ , mientras que la correspondiente a la transformación  $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$  permanece prácticamente sin cambios.
- ❖ El estudio de la región rica en Zr correspondiente al diagrama ternario ZrNbSn nos ha permitido concluir que:
- vii) En la muestra Zr-5Nb-5Sn hemos determinado una zona de tres fases formada por fase  $\alpha$  (hcp), fase  $\beta$  (bcc), y  $Zr_4Sn$  a 800 °C; y una zona de fase  $\beta$  (bcc) a 950 °C.
  - viii) En la muestra Zr-10Nb-15Sn encontramos una línea de equilibrio de dos fase conjugadas (“tie line”) con la presencia de fase  $Zr_4Sn$  y  $\beta$  (bcc), a 800 °C y a 950°C.
  - ix) En la muestra Zr-10Nb-30Sn hemos hallado una zona trifásica formada por  $\beta$  (bcc),  $Zr_4Sn$  y  $Zr_5Sn_3$ , a 800 °C y a 950 °C.

## Apéndice “Incertidumbre de la medición de temperaturas de transformación”

Con el objeto de determinar las temperaturas de transformación entre la fase de baja temperatura hcp ( $\alpha$ ) y la fase de alta temperatura bcc ( $\beta$ ) se realizaron experiencias de medición de la variación de la resistividad eléctrica vs la temperatura por el método de cuatro puntas (**Figura 46**). Los alambres exteriores conducen la corriente eléctrica constante y la señal de tensión (proporcional a la resistencia) se mide en los dos interiores.



**Figura 46** Diagrama del sistema de cuatro puntas



**Figura 47** Diagrama de equipo de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

El conjunto de los alambres y la muestra junto a la termocupla de Pt-Pt10%Rh, fueron colocados dentro de un tubo de vidrio de sílice que se hallaba conectado a un equipo de alto vacío, marca Veeco modelo VS-9, con el cual se alcanzó vacíos de  $10^{-4}$  Pa. (Figura 47).

Al introducir el sistema (muestra más termocupla) en el tubo de vidrio de sílice se tuvo especial cuidado en: a) que ninguna parte de la muestra toque el tubo, para evitar reacciones de las aleaciones de Zr con el vidrio de sílice; b) que la termocupla esté colocada en la misma isoterma que la muestra.

Luego de hacer vacío en el conjunto, se lo colocó dentro del horno y se elevó la temperatura a  $3^{\circ}/\text{min.}$ , por medio de un programador Yamatake-Honeywel DCP-200.

Para las mediciones de resistividad eléctrica se utilizaron una fuente de tensión, marca Kepco, y una resistencia patrón, marca Ruhstrat, colocada en serie con la muestra. La resistencia utilizada fue de 80 Ohms, tres órdenes de magnitud mayor que la de las muestras, con el fin de asegurar que circulara una corriente prácticamente constante. Se midió la variación de la caída de tensión en la probeta, la cual es proporcional a la variación de la resistencia eléctrica.

Las señales de temperatura y de caída de tensión fueron registradas por medio de un programa de adquisición de datos desarrollado especialmente y al mismo tiempo en un registrador marca Honeywell, modelo DPR 100.

Se graficaron las curvas de resistividad versus temperatura. Los valores de resistividad de las fases  $\alpha\text{Zr}$  y  $\beta\text{Zr}$  son muy diferentes, por lo cual el análisis de los gráficos permitió determinar las temperaturas de transformación ( $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ ) y ( $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ ).

Las temperaturas de transformación fueron determinadas interpolando un polinomio de tercer orden y calculando el punto en el cual la derivada es cero.

Realizaremos la estimación de la incertidumbre para esta medición [18].

Mensurando

$$T = T_{medida} + \delta_{homog} + \delta_{isoterm} + \delta_{regis} + \delta_{PtaFria}$$

donde

T = temperatura

T<sub>medida</sub> = Temperatura medida por la Termocupla

δ<sub>homog</sub> = incertidumbre por homogeneidad del horno

δ<sub>isoterma</sub> = incertidumbre por error en la isoterma

δ<sub>regis</sub> = incertidumbre del registrador

δ<sub>PtaFria</sub> = incertidumbre debido a la punta fría

| Magnitud  | Estimación   | Incertidumbre | Distribución | Incertidumbre standard | Coef. de sensibilidad | Contrib. a la Inc. standard combinada |
|-----------|--------------|---------------|--------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| T medida  | valor medido | 1 °C          | Rectangular  | 2                      | 1                     | 1,2                                   |
| δhomog    | 0            | 0,5 °C        | Rectangular  | 1                      | 1                     | 0,6                                   |
| δisoterma | 0            | 1 °C          | Rectangular  | 1,5                    | 1                     | 0,9                                   |
| δregis    | 0            | 0,3°C         | Rectangular  | 0,3                    | 1                     | 0,2                                   |
| δPtaFria  | 0            | 0,1 °C        | Rectangular  | 0,1                    | 1                     | 0,1                                   |

Incertidumbre combinada = 2,5 °C

Incertidumbre expandida = 5 °C, k = 2

## **Listado de las publicaciones y presentaciones a congresos que surgieron del trabajo de Tesis**

### **Trabajos presentados a Congresos y publicaciones varias**

- Three approaches in studying equilibrium, P.Alonso, D.Arias, S.Aricó, M.Canay, L.Gribaudo, Surface, Characterization, Modification and Modelling Workshop (EdeS), Buenos Aires, 14-25 de julio 1997.

- Estudio del sistema Zr-Sn-Nb, M.Canay, D.Arias, Jornadas SAM 98- Iberomet V, Rosario, 14-18 sept. 1998.

- Some experimental results related with the ZrSnX ternary systems (X=O, Fe, Ti, Nb), Arias, Aricó, Canay, Gribaudo, Nieva, CALPHAD XXVIII, 2-7 may 1999, Grenoble, Francia .

- Fases precipitadas en el sistema Zr 1Nb 1Sn 0.1° (ZIRLO), Canay M., Arias D. AATN, 99 " XXVI ,9 al 12 de noviembre 1999.

-Contribution to the investigation of the ternary Fe-Nb-Zr alloys, V. Goldbeck, M. Granovsky, M. Canay, D. Arias, CALPHAD XXX, 27 may-1 june 2001, York, England, UK.

### **Trabajos publicados en Revistas (con referato)**

- M. Canay, A. Danón , D Arias , "Phase Transition Temperature in the Zr rich corner of Zr Nb Sn Fe Alloys", J. of Nuclear Materials, 280, 365-371, (2000).
- M. Granovsky, M. Canay, E. Lena , D Arias, Experimental investigation of the Zr corner of the ternary Zr-Nb-Fe phase diagram", J. of Nuclear Materials, 302, 1-8, (2002).

---

**Referencias:**

- 
- [1] Sabol, G.P., "Development of a Cladding Alloy for High Burnup", *Zirconium in the Nuclear Industry: Eight International Symposium*, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C.M. Eucken Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.227-244, 1989.
- [2] Canay, M.G., "Zr-1%Sn-1%Nb (0,1%Fe) "ZIRLO", transformaciones y diagrama de fases", tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología, Inst. "Jorge Sábato", CNEA-UNSAM, 1996.
- [3] Canay, M. y Arias, D., "Temperaturas de transformación y estructuras de aleaciones de Zr-Sn-Nb", *Anales de la Asociación Química Argentina*, vol.84, N°4, pp.343-347, 1996.
- [4] Canay, M. y Arias, D., "Zr-1Nb comportamiento frente a distintos aleantes minoritarios", Jornadas SAM 97, Asociación Argentina de Materiales, Tandil, Mayo 1997.
- [5] Canay, M.; "Estudio de las fases presentes en aleaciones de base Zirconio: Zr-Sn-Nb", Trabajo final de Seminario en Física; Universidad de Buenos Aires, Febrero 1994.
- [6] Ivanov, O.S. y Grigorovich, V.K., "Structure and Properties of Zr Alloys", *Segunda Conferencia Internacional de Uso Pacífico de la Energía Atómica*, Ginebra, pp.34-51, 1958.
- [7] Korotkova, N.V., "Phase equilibria in the Zr-Nb-Sn System", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally* 4, pp.202-208, 1990.
- [8] Shewmon, P. G., *Transformations in metals*, Ed. McGraw-Hill Book Company, 1969.
- [9] Massalski, T.B., "Structure of Solid Solution", en *Physical Metallurgy*, Cahn, R.W., Haansen, P. Editors, 3er. Ed. I, cap. IV, 1983.
- [10] Pelton, A.D., "Phase Diagrams", en *Physical Metallurgy*, Cahn, R.W., Haansen, P. Editors, 3ra ed., I, cap.VII, p.325, 1983.
- [11] Massalski, T.B., *Physical Metallurgy*, Cahn, R.W. y Haasen, P. Eds., 4ed., Vol 1, 1996.
- [12] Miedema, A.R., de Chatel, P.F. y de Boer, F.R., *Physica*, 100B, 1, 1980.
- [13] Miedema, A.R. y Niessen, A.K., "Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys", *Proc.JIMIS-5*, IM Suppl. vol.29, p.209, 1988.
- [14] Pettifor, D.G., "A Chemical Scale for Crystal-Structure Maps", *Solid State Communications*, vol.51, N°1, pp.31-34, 1984.
- [15] Pettifor, D.G., "The structures of binary compounds: I. Phenomenological structure maps", *J.Phys.C. Solid State Phys.*, 19, pp.285-313, 1986.
- [16] Pettifor, D.G., "Structure maps for pseudobinary and ternary phases", *Materials Science and Technology*, Vol.4, pp.675-691, 1988.
- [17] Norma IRAM-IACC-ISO E 10012-1, 1996.
- [18] Guide to Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, ISO, IEC, CIPM, OIML, IUPAC; 1993.
- [19] Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, NIST Technical Note 1297, 1993.
- [20] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European Cooperation for Accreditation, EA-4/02, 1999.
- [21] Guía para la expresión de la incertidumbre de medición; traducción INTI-CEFIS; 2000.
-

- 
- [22] Procedimientos para la evaluación de la incertidumbre de la medición. IRAM 35050, 2001
- [23] Abriata, J. y Bolcich, J.C., "The Zr (Zirconium) System", *Bulletin of Alloys Phase Diagrams*, Vol.3(i), p. 28, 1982.
- [24] Xia, H.; Duclos, S.J.; Rouff, A.L. y Vohra, Y.K., "New High-Pressure Phase Transition in Zirconium Metal", *Physical Review Letters* vol.64, N°2, pp.204-207, 1990.
- [25]. Abriata, J. y Bolcich, J.C., "The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System", *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, vol.3, N° 1, pp.34-44, 1982.
- [26]. Abriata, J.P.; Bolcich, J.C. y Arias, D.E., "The Zr-Sn (Tin-Zirconium) System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.4, N°2, pp.147-154, 1983.
- [27]. Roberti, L.A., "Sistema Circonio-Estaño, Diagramas de Fases y Transformaciones Asociadas", Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, FCEN, UBA, 1992.
- [28]. Arias, D. y Castillo Guerra, R., "Phase transition temperature in Zry-2", *Journal of Nuclear Materials*, 144, pp.196-199, 1987.
- [29]. Arias, D.; Palacios, T. y Turillo, C., "Composition of precipitates present in Zircaloy-2 and 4", *Journal of Nuclear Materials*, 148, pp.227-229, 1987.
- [30]. Menoni, C.; Palacios, T. y Arias, D., "Intermetallic Precipitates in Zircaloy-4 Alloys", *Proc. International Conference on Solid-Solid Phase Transitions*, Pittsburgh, 1981, Eds. H.I. Aaronson et al, The Metallurgical Society of AIME, New York, p.763, 1982.
- [31] Massalski, T ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2da. Ed., ASM International; 1990.
- [32] Toffolon, C.; Servant, C.; Gachon, J.; Sundman, B.; "Reassessment of the Nb-Sn System"; *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 23, N°2; 2002.
- [33]. Arias, D.; Granovsky, M.B. y Abriata, J.P., "The Fe-Zr (Iron-Zirconium) System" en *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, H. Okamoto (edit.), ASM Internationals, pp.467-472, 1993.
- [34] Okamoto H., "Fe-Zr (Iron-Zirconium)", *Journal of Phase Equilibria*, vol.14, N°5, p 652, 1993.
- [35] Bhanumurthy, K. y Kale, G.B., *Scr.Metall.Mater.*, 28, pp 753-756, 1993.
- [36] Abriata, J.P.; Garcés, J. y Versaci, R., "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.7, N°2, p. 116, 1986.
- [37] Markelov, V.A.; Rafikov, V.Z.; Nikulin, S.A.; Goncharov, V.I.; Shishov, V.N.; Gusev, A.Y.; y Chesnokov, E.K.; "Changes in the Microstructure of the Alloy of Zirconium with Tin, Niobium and Iron during Deformation and Heat Treatment.", *The Physics of Metals and Metallography*, Vol. 77, N°4, pp.380-387, 1994.
- [38] Nikulina, A.V.; Markelov, V.A.; Peregud, M.M.; Voevodin, V.N.; Panchenco, V.L.; Kobylansky, G.P.; "Irradiation-induced microstructural changes in Zr-1% Sn-1% Nb-0.4 %Fe", *Journal of Nuclear Materials* 238, pp.205-210, 1996.
- [39] Shishov, V.N.; Nikulina, A.V.; Markelov, V.A.; Peregud, M.M.; Koslov, A.V.; Averin, S.A.; Kolbenkov, S.A.; Novoselov, A.E.; "Influence of neutron Irradiation on Dislocation Structure and Phase Composition of Zr-Base Alloys" *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, ASTM STP 1295, E.R. Bradley and G.P. Sabol Eds., ASTM, pp.603-622, 1996.
- [40]. Korotkova, N.V. y Alekseeva Z.M., "Topology of the Zr-Nb-Fe phase diagram in the range 500-800°C", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally* 3, pp.207-214, 1989.
- [41] Alekseeva Z.M y Korotkova, N.V., "Isothermal sections of state diagram of Zr-Nb-Fe in the temperature range 1600-850°C", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally* 1, pp.199-205, 1989.
-

- 
- [42] Raghavan V.(Ed), *Phase Diagrams of Ternary Fe Alloys*, part 6b; vol 248; Indian Institute of Metals; Calcutta; p. 1031, 1992.
- [43] Korotkova, N.V.; "Zirconium Corner of the Zr-Sn-Fe phase Diagram", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally* 5, pp.206-213, 1990.
- [44] Tanner, L.V. y Levinson, D.W.; "The system zirconium-iron-tin", *Trans.ASM.*,vol.52, p.1115, 1960.
- [45] Kudryavtsev D.L., y Tregubov, I.A., "Zirconium corner of the phase diagram and properties of the alloys of the zirconium-iron-tin system", *Physical Chemistry of Zr Alloys [in Russian]*, Nauk, Moscow, 1968.
- [46]. Carlson, O.N. y Wilhelm, H.A., "The Zr-Sn Alloy System", USAEC Report N° TID.5061, 1951.
- [47]. McPherson, D.J. y Hansen, M., "The System Zirconium-Tin", *Trans. ASM*, vol.45, pp.915-931, 1953.
- [48]. Carlson, O.N. y Smith, J.F., "Effects of Interstitial on Phase Equilibria", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol.8, N°3, pp.208-213, 1987.
- [49]. Abriata, J.P., "On Sample requirements for the correct determination of stable equilibrium Phase Diagrams", *Alloy Theory and Phase Equilibria*, Ed. Farkas, D. and Dymont, F., ASM, 1985.
- [50] Miquet, A.; Charquet, D. y Allibert, C.H., "Effect of Cr, Sn and O contents on the solid state phase boundary temperatures of zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, 105, pp.142-148, 1982.
- [51] Chung, H.M. y Kassner, "Pseudobinary Zircaloy – Oxygen Phase Diagram", *Journal of Nuclear Materials*, 84, pp.327-339, 1979.
- [52] Canay,M.; Danón,C.A.; Arias,D.; "Phase transition temperature in the Zr-rich corner of Zr-Nb-Sn-Fe alloys"; *Journal of Nuclear Materials* 280, pp.365-371, 2000.
- [53] Woo,O.T.; Carpenter, G.J.C.; 741 Proceedings of the XIIth International Congress for Electron Microscopy, AECL Report, 10264, p.132, 1990.
- [54] Granovsky, M.S.; Canay,M.; Lena,E.; Arias,D.; *Journal of Nuclear Materials*, 302, p.1, 2002.
- [55] Woo, O.T.; Carpenter, G.J.C., 741 Proceedings of the XIIth International Congress for Electron Microscopy, AECL Report, 10264, p.132, 1990.
- [56] Raghavan, V. (Editor); *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys*, Part 6, Indian Institute of Metals, Calcutta, pp. 1010, 1992.
- [57] Zinkevich, M.; Mattern, N.; "Thermodynamic modeling of the Fe-Mo-Zr system"; *Acta Materialia* 50, pp.3373-3383; 2002.
- [58] Nevitt, M.V.; Downey, J.W.; Morris, R.A.; *Trans. Metall. Society. AIME* 218 , 1019, 1960.
- [59]Zavaliy, I.Yu., *J.Alloys Compd.* 291, 102, 1999.
- [60]Zavaliy, I.Yu.; Riabov, A.B.; Yartys, V.A.; Wiesinger, G.; Michor, H.; Hilscher, G.; *J.Alloys Compd.* 265, 6, 1998.
- [61] Ramos, C.; Saragovi, C.; Granovsky, M.; Arias, D.; *Hyperfine Interact*; 122; p 201; 1999.
- [62] Danón, A. y Arias, D., "Sistema Zr-Sn-Nb", (Poster), Reunión Técnica del Circonio, Bariloche, 1992.
- [63] Danón, A. y Arias, D., "Aleación Zr-Sn-Nb. Trabajos preliminares", XVII Jornadas Metalúrgicas y II Encuentro Argentino de Cerámicos y Refractarios. Bariloche, 1993.
- [64]Mooij, J.H. *Phys.Status Solidi* (a) 17, p.521, 1973.
- [65]Grimvall, G. *Rev.Int.Hautes Temper. Refract.*, 16, p.411, 1979.
- [66]Gebhardt, E.; Seghezzi, H.D.; Dürrschnabel, W. *Journal of Nuclear Materials*, vol.4, N°3, p.241, 1961.
-

- [67] Goldsmith, A.; Waterman, T.E.; Hirshorn, H.J.; *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials V II: Alloys*, The Mac Millan Co. New York, p.703, 1961.
- [68] Peletsky, V.E. ; Musayeva, Z.A.; *Int. Journal of Thermophysics* vol.16, N°6, p.1481, 1995.
- [69] Desai, P.D.; James, H.M.; Ho, C.Y.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* vol.13, N°4, p.1097, 1984.
- [70] Arias, D.; Roberti, L.; *Journal of Nuclear Materials*, 118, p.143, 1983.
- [71] Ruch, M.; Arias, D., *Scripta Met. Et Materialia*, 29, p.533, 1993.
- [72] Angelier, C.; Bein, S.; Bêchet, J.; *Metall. and Mater. Trans. A* 28A, p.2467, 1997.
- [73] Arias, D.; Ruch, M.; Abriata, J.P.; *Philos. Mag. A*, vol.63, N°5, p.1103, 1991.
- [74] Toffolon, C.; Servant, C.; Brachet, J.C. y Mardon, J.P.; 12th Int. Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Toronto, Canada, Abstract, June 15-18, 97, 1998.
- [75] Nikulin, S.A.; Shtremel, M.A. y V.A. Markelov, *J. de Physique IV*, 6, C6-133, 1996.
- [76] Foster, J.P. et al., United States Patent N° 5112573, May 12, 1992.
- [77] Foster, J.P. et al., United States Patent N° 5230758, July 27, 1993.
- [78] Nieva, N. y Arias, D.; "Diagrama de fases experimental del sistema Zr-Sn-Fe. Cortes isotérmicos de 800 y 900 °C"; Actas del Congreso; CONAMET/SAM-SIMPOSIO MATERIA 2002; Universidad de Chile; p. 287-292; 2002.
- [79] Cullity, B.D. *Elements of X Ray Diffraction*, Addison-Wesley ed, 1959.