



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN
DE LA FASE DE LAVES
Zr (Cr,Fe)₂**

María Fabiana Saporiti

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Profesor JORGE A. SABATO"

**ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE LA FASE DE
LAVES
 $Zr(Cr,Fe)_2$**

por Lic. M. Fabiana S. Saporiti

Directores

**Dr. Raúl A. Versaci
Dra. Patricia B. Bozzano**

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

República Argentina

2001

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Dedicado a

Sergio,

Lucas,

y Matías.

Agradecimientos

Quiero agradecer a quienes me acompañaron durante este trabajo, en el cuidado de mis hijos, entre mis compañeros, a Viviana y Paula.

Un agradecimiento especial merecen mis directores, Patricia y Versaci.

La colaboración y ayuda de M. Otiz Albuixech, C. Saragovi, C. Ramos, T. Perez y M. J. Cancio

Finalmente, agradezco al personal de la Unidad de Actividad Materiales del C.A.C. , Sara Novas, Adriana Dominguez, Nestor Marcone, Bernardo Penkel, Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero, Daniel de difusión, Nestor y Ruben de la microsonda y también para Angel del Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer.

Indice

	Resumen	6
	Abstract	7
1.	Introducción	8
	Referencias	11
2.	Fundamentos	12
	2.1 Transformaciones de Fase	12
	2.1.1 Soluciones sólidas	12
	2.1.2 Compuestos Intermetálicos	13
	2.1.3 Sistema ZrCrFe	15
	2.2 Microanálisis dispersivo en energía (EDS) y longitud de onda (WDS)	16
	2.2.1 Principios del microanálisis cuantitativo EDS y WDS	17
	2.2.2 Esquema de corrección por efecto de matriz	21
	2.2.3 Detectores de radiación X característica	22
	2.3 Espectroscopía Mössbauer	23
	2.3.1 Equipo Experimental	23
	2.3.2 Absorción Resonante	25
	2.3.3 Interacciones Hiperfinas	25
	2.4 Difracción de Rayos X	27
	2.4.1 Difracción de un policristal	28
	2.4.2 Difractómetro	28
	2.4.3 Determinación cuantitativa de compuestos	30
	Referencias	31
3.	Desarrollo Experimental	33
	3.1 Secuencia experimental e instrumental utilizado	33
	3.2 Preparación de las aleaciones	36
	3.3 Preparación de las muestras	36
	3.3.1 Preparación de las muestras para microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido	36
	3.3.2 Preparación de polvo para difracción de Rayos X, Microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Mössbauer	36
4.	Oxidación de la fase de Laves $Zr_{33}(Cr_{0.15},Fe_{0.85})_{67}$ en horno abierto	37
	4.1 Caracterización de la aleación fundida	37
	4.2 Caracterización de $Zr_{33}(Cr_{0.15},Fe_{0.85})_{67}$ oxidado	38
	4.2.1 Observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido	38
	4.2.2 Técnica WDS	45
	4.2.3 Difracción de Rayos X	47

4.2.4	<i>Espectroscopía Mössbauer</i>	49
4.3	<i>Discusión de resultados y conclusiones</i>	51
	<i>Referencias</i>	53
5.	<i>Oxidación de la fase de Laves $Zr_{33}(Cr_{0.95},Fe_{0.05})_{67}$ en horno abierto</i>	55
5.1	<i>Caracterización de la aleación fundida</i>	55
5.2	<i>Caracterización de $Zr_{33}(Cr_{0.95},Fe_{0.05})_{67}$ oxidado</i>	57
5.2.1.	<i>Observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido</i>	57
5.2.2	<i>Técnica WDS</i>	63
5.2.3	<i>Difracción de Rayos X</i>	65
5.2.4	<i>Espectroscopía Mössbauer</i>	69
5.3	<i>Discusión de resultados y conclusiones</i>	70
	<i>Referencias</i>	72
6.	<i>Conclusiones generales y sugerencia para futuros trabajos.</i>	73
7.	<i>Apéndice: Lista de trabajos presentados en congresos y revistas.</i>	75
7.1	<i>Trabajos presentado en congresos nacionales</i>	75
7.2	<i>Trabajos presentado en congresos internacionales</i>	75
7.3	<i>Publicaciones Internacionales</i>	75

Resumen

Con la finalidad de estudiar la oxidación de la fase de Laves $Zr(Cr_x,Fe_{1-x})_2$ con estructura C15 se fabricaron en un horno de arco bajo atmósfera de Argón dos aleaciones de composición $Zr(Cr_{0.95},Fe_{0.05})_2$ y $Zr(Cr_{0.15},Fe_{0.85})_2$. Los elementos utilizados para realizar las aleaciones son de pureza comercial. Las muestras fundidas fueron examinadas por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM). También fueron analizadas por difracción de Rayos X (RX), espectroscopía Mössbauer (MS) y las composiciones fueron medidas por microanálisis cuantitativo en microsonda electrónica (EPMA) a temperatura ambiente.

Se determinó en ambas muestras que en el proceso de oxidación, se produce una oxidación selectiva de los elementos que la constituyen. En ambas aleaciones se estableció que el óxido estaba formado por las siguientes fases: fase de Laves original, circonia monoclinica, circonia tetragonal, $(Cr,Fe)_2O_3$ y Cr en la muestra rica en Cr y la presencia de : fase de Laves original, circonia monoclinica, circonia tetragonal, $\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe$ en la muestra rica en Fe

Abstract

Two alloys with composition $Zr(Cr_{0.95},Fe_{0.05})_2$ and $Zr(Cr_{0.15},Fe_{0.85})_2$ were arc furnace under argon atmosphere in order to study the C15 Laves phase $Zr(Cr_x,Fe_{1-x})_2$ oxidation. Materials of commercial purity were used. The alloys were examined by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). They were also analyzed at room temperature by electron-probe microanalysis (EPMA), Mössbauer spectroscopy (MS) and X-ray diffraction (XRD).

In both samples it was determined that a selective oxidation of the constitutive elements occurs during the oxidation process. It was also established that the oxide in both alloys was composed of the following phases: original Laves phase, monoclinic zirconia, tetragonal zirconia, $(Cr, Fe)_2O_3$ and Cr, in the rich Cr alloy and the presence of original Laves phase, monoclinic zirconia, tetragonal zirconia, $\alpha-Fe_2O_3$ and $\alpha-Fe$ in the rich Fe alloy.

1 Introducción

Las aleaciones base circonio se utilizan como material estructural en Reactores Nucleares de agua liviana y pesada debido a la baja sección de captura neutrónica, favorables propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. La composición de las aleaciones base circonio originales, que recibieron el nombre comercial de Zircaloy, fue elegidas en base a su adecuada resistencia a la corrosión en experimentos de laboratorio¹. Posteriormente, debido al incremento del flujo neutrónico al cual son expuestos los combustibles (por minimización de costos) y al aumento de temperatura del agua de los reactores (por aumento de la eficiencia térmica) fue necesario optimizar las especificaciones de las aleaciones y encontrar finalmente un Zircaloy mejorado^{2,3,4}.

Hasta el presente, una gran cantidad de esfuerzo ha sido dedicado al estudio de *los procesos de oxidación*, para determinar la *microestructura óptima*, que a su vez está controlada por los tratamientos termomecánicos del proceso de fabricación de la aleación y a la influencia de los aleantes para lograr definir la concentración más adecuada.

Los *elementos aleantes* con excepción del Sn en el Zry-2 y Zry-4 tienen baja solubilidad en el Zr- α y forman partículas de segunda fase cuando se los enfría lentamente desde fase β o cuando se enfría rápidamente y se lo trata térmicamente en fase α .

Los precipitados predominantes en el Zry-2 son $Zr_2(Ni_x,Fe_{1-x})$ y $Zr(Cr_x,Fe_{1-x})_2$, mientras que en Zry-4 es $Zr(Cr_x,Fe_{1-x})_2$. Estos precipitados en el Zry-4 fueron extensamente caracterizados^{5,6,7}. La estructura de ellos varía de acuerdo a la relación Cr/Fe, pero en todos los casos su estructura corresponde a una fase de Laves, pueden ser: Fase de Laves cúbica (C15) o hexagonal (C14).

Estas aleaciones, al ser utilizadas en el reactor, están expuestas a *procesos de oxidación*. El Zircaloy-4 (Zry-4), utilizado en los reactores de agua presurizada, (Pressurized Water Reactors, PWR), presenta el fenómeno de crecimiento de capas de óxido uniforme, mientras que en la aleación Zircaloy-2 (Zry-2) el fenómeno dominante en los reactores de agua en ebullición (Boiling Water Reactors, BWR) es la corrosión localizada llamada corrosión nodular.

La cinética de oxidación⁸ de las distintas aleaciones de circonio en agua, vapor, oxígeno y otras atmósferas, se caracteriza por tener un período inicial aproximadamente cúbico o cuadrático, durante el cual se forma un óxido protector. Una vez que el óxido alcanza un espesor determinado, la curva que describe el proceso de crecimiento se aproxima a una recta. El óxido pierde las propiedades de protector y pasa a ser frágil y quebradizo. A los dos períodos se los refiere como de pre y post-transición y al punto donde la cinética cambia, punto de transición. Son numerosos los trabajos existentes en la literatura sobre la naturaleza y la estructura de los óxidos así formados.

Es bien conocido que el comportamiento frente a la corrosión de los Zircaloy depende de la cantidad, tamaño y la distribución de los precipitados intermetálicos, determinando la resistencia a la corrosión uniforme y localizada (corrosión nodular). El rol de los precipitados en el proceso de corrosión fue investigado por diversos grupos. Hasta 1990 se destacan los trabajos de Bradley y col⁹ y Perkins y col¹⁰. Estos autores examinaron óxidos crecidos sobre Zry-4 y Zry-2 en autoclave a 415°C y 500°C. Observaron que las partículas de $Zr(Fe,Cr)_2$ se oxidaban más lentamente que la matriz. Este era un hecho previsible, pues el hierro y el cromo son más nobles que el circonio, y por lo tanto son reducidos por los átomos de Zr de sus alrededores. También observaron una mayor proporción de óxido tetragonal en las proximidades de la interfase metal-óxido en el material después de un templado en la fase β que en el recocido. Perkins y col. estudiaron la cinética de oxidación de los precipitados. Después de un tratamiento de 24 hs. en vapor de agua a 500°C observaron una capa muy delgada de óxido ($< 0.2 \mu m$) en el $Zr_2(Ni,Fe)$ y una capa completamente oxidada en el sistema $Zr(Cr,Fe)_2$.

Posteriormente Pecheur y col¹¹ e Iltis y col¹² estudiaron el proceso de oxidación de los precipitados en forma sistemática utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión. Encontraron que se produce primero la oxidación de la matriz del Zircaloy que es básicamente circonio formando principalmente circonia monoclinica, mientras que el precipitado permanece en estado metálico hasta que se encuentra totalmente rodeado por el óxido de la matriz y posteriormente comienza la oxidación de los mismos. Este proceso de oxidación, produce cambios microestructurales de los precipitados y un cambio de composición química de los mismos se produce una reyección de hierro a la interfase óxido-precipitado oxidado. Los autores describen el proceso con detalle, pero no proponen un único modelo para explicarlo.

Trabajos posteriores de Hatano y Sugisaki^{13,14} estudiaron la evolución de los precipitados en el Zircaloy-2 y el Zircaloy-4 con la técnica Auger, determinaron que los precipitados permanecen en estado metálico dentro de la capa de óxido de la matriz y luego el proceso de oxidación comienza con la oxidación del Zr del precipitado que termina en circonia monoclinica o tetragonal. Pero el proceso de oxidación del hierro y el cromo no está totalmente clarificado dado que la relación entre las fases, los óxidos de estos metales y el óxido de Zr depende del potencial de oxígeno presente dentro de la capa de óxido.

En el trabajo de Bozzano¹⁵ se estudió la cinética de oxidación del Zircaloy-4, la evolución de los precipitados dentro de la capa de óxido y la oxidación de la fase de Laves C14 en horno abierto. Se trabajó con Zircaloy y para la oxidación de la fase de Laves C14 se preparó una aleación con la composición mas frecuente de éste que aparece en el Zircaloy-4. En el citado trabajo se utilizaron técnicas de microscopía electrónica de barrido, transmisión, microanálisis dispersivo en longitud de onda, microanálisis dispersivo en energía, difracción de Rayos X y espectroscopía Mössbauer para estudiar la oxidación de la fase de Laves, concluyendo que se produce una oxidación selectiva de los elementos y que se produce una reyección de hierro a la interfase del precipitado oxidado. Se propuso un modelo empírico para la oxidación de la fase de Laves C14 que consiste en la transformación del Zr en $Zr_xO_{(2-x)}$. Los otros elementos Cr y Fe permanecen en estado metálico hasta que la presión parcial de oxígeno dentro del sistema sea suficiente para permitir la oxidación del Cr. La oxidación del Cr se produce como consecuencia de una segregación del mismo debido a su baja solubilidad en la circonia y migra a la superficie, donde se produce la oxidación. Mientras la oxidación continúa la presión parcial del oxígeno aumenta hasta que permite la segregación y oxidación del Fe.

Con el objeto de clarificar el proceso de oxidación de los precipitados presentes en el Zry-4, con estructura cúbica C15 se propone para este trabajo:

- Estudiar la oxidación de la fase de Laves $Zr(Cr_x,Fe_{1-x})_2$ en horno abierto con dos composiciones, una rica en Fe y otra rica en Cr, el proceso de incorporación de oxígeno y los cambios de composición.
- Proponer un modelo de oxidación para la fase de Laves $Zr(Cr_x,Fe_{1-x})_2$

Referencias

-
- ¹ S. Kass "The Development of the Zircalloys", Proceedings of a Symposium on Corrosion of Zirconium Alloys, ASTM STP 368, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1964, p. 1-27.
- ² P. Billot, P. Beslu, A. Giordano and J. Thomazet, in Zirconium in the Nuclear Industry, Eight International Symposium, San Diego, USA, June 19ñ23, 1988, ASTM STP 1023, L. FF. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, p.165.
- ³ S. L. Wadekar, V. V. Raman, S. Banerjee and M. F. Asundi, " Structure-Property Correlation of Zr-Base Alloys", J. Nucl. Mater. 151 (1988)162.
- ⁴ R. Holzer and H. Knaab, " Recent Fuel Performance Experience and Implementation of Improved Products", in Proceedings of the ANS Topical Meeting on LWR Fuel Performance", 1988, p. 69-80.
- ⁵ P. Chemelle, D. B. Knorr, J. B. Vandersande and R. M. Pelloux J. Nucl. Mater. 113 (1983) 58.
- ⁶ X. Y. Meng and D. O Northwood, J. Nucl. Mater. 132 (1985) 80.
- ⁷ R. A. Versaci and M. Ipohorski, J. Nucl. Mater. 80 (1979) 180.
- ⁸ B. Cox, J. Nucl. Mater. 29(1969) 50.
- ⁹ E. R. Bradley and R. A. Perkins, " Charcterization of Zircaloy Corrosion Films by Analytical Transmission Electron Microscopy", in Proceedins of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, 1990 IWGFPT/34, ISSN 1011-2766, Paper 9.
- ¹⁰ R. A. Perkins, R. A. Busch and E. R. Bradley, "Effects of Oxide Structure on Nodular Corrosion Susceptibility", in Proceedins Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, 1990, IWGFPT734, ISSN 1011-2766, Paper 11.
- ¹¹ D. Pecheur, F. Lefebvre, A. T. Motta and C. Lemaigan, "Precipitate evolution in the Zircaloy-4 oxide layer", J. Nucl. Mater. 189 (1989) 318-332.
- ¹² X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemagnian, J. Nucl. Mater. 224 (1995) 121.
- ¹³ Hatano Y. and Sugisaki M. J. Nucl. Science and Technology 33 (1996) 829.
- ¹⁴ Hatano Y. and Sugisaki M. J. Nucl. Science and Technology 34 (1997) 264.
- ¹⁵ Bozzano P.B. *Análisis microestructural de óxidos de aleaciones de Circonio*. Tesis doctoral presentada en la UNSM(1998)

2 Fundamentos

Se describirán brevemente los fundamentos teóricos utilizados en el presente trabajo de tesis relacionado con el material utilizado y los principios en los que se basan las técnicas experimentales mayormente utilizadas: microanálisis dispersivo en energía (EDS), microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS), espectroscopia Mössbauer (MS) y difracción de Rayos X (RX).

2.1 Transformaciones de Fase

2.1.1 Soluciones sólidas

Cuando átomos de diferentes elementos son capaces de distribuirse en diferentes sitios de una red cristalina en proporciones variables se obtiene una solución sólida. Para que esto ocurra es necesario que los componentes sean químicamente similares. En caso contrario se produce separación o formación de fases intermedias.

En la actualidad se acepta que todos los metales y compuestos presentan algún grado de solubilidad, que puede variar entre valores muy pequeños hasta la solubilidad sólida completa. Esta última, así como la solubilidad sólida parcial extendida (de varios cientos de átomos), se encuentra en pocos casos. En el caso en que la solubilidad sólida este limitada a concentraciones cercanas a los elementos puros, se la conoce como solución sólida terminal o primaria y tiene la misma estructura cristalina que el elemento puro del que proviene.

En principio cualquier número de componentes pueden alearse para formar una serie de soluciones sólidas.

De acuerdo a la ubicación de los átomos de un elemento en la red de otro elemento puro las soluciones sólidas se pueden clasificar como soluciones sólidas sustitucionales o soluciones sólidas intersticiales. En las soluciones sólidas sustitucionales, algunos átomos de la red del elemento puro son reemplazados por átomos de otro elemento. Se puede formar una solución sólida intersticial si los átomos de otro elemento se ubican en los intersticios de la

red del elemento puro. Para que ocurra esto el tamaño del otro elemento debe ser más pequeño que los átomos de la red.

Dentro de estos dos tipos de soluciones sólidas los átomos pueden estar distribuidos al azar (distribución estadística), ordenados parcialmente u ordenados totalmente. La solución sólida ordenada recibe el nombre de super red. Átomos iguales pueden tender a asociarse, formando aglomerados (clusters) dentro de la solución sólida.

Las soluciones sólidas no han sido descritas por una teoría completa. Tradicionalmente se enfocó el problema considerando distintos factores que tiene influencia relevante en la formación de las mismas.

2.1.2 Compuestos intermetálicos

Los compuestos intermetálicos cristalizan con estructuras diferentes a cada elemento que la componen y su rango de composición es generalmente pequeño. Las soluciones sólidas y las fases intermetálicas son competitivas entre sí.

La estructura de un compuesto intermetálico está definida por los siguientes parámetros: composición química, sistema cristalino, parámetro de red, número de átomos por celda unitaria y grupo espacial. Los factores que gobiernan la estructura de una fase metálica entre otros son: geométricos, que tiene en cuenta el llenado del espacio, la simetría, la tendencia a formar conexiones multidireccionales; de valencia, que tienen en cuenta el tipo de uniones entre los electrones de valencia para completar el octeto, electrones por átomo; o sea la concentración de electrones de valencia y el factor de tamaño que tiene en cuenta la relación de los radios atómicos de los componentes. Sobre la base de estos factores se puede encontrar en la literatura diferentes modelos de predicción de compuestos intermetálicos¹.

De los tres factores principales que controlan la formación y la estructura de las fases intermedias (tamaño, valencia relativa y electronegatividad relativa de los átomos) el factor tamaño es el que aparece como más relevante en la discusión de fases intermedias compactas. Este factor se toma generalmente como la relación entre los radios atómicos y se encuentran que se forman familias enteras de fases intermedias, ya que para una relación de radios dada se puede llenar el espacio fácilmente. Una de estas familias son las fases de Laves.

Fases de Laves

Las fases de Laves son aleaciones formadas por metales de transición. Dentro de éstas existen dos tipos de estructuras cristalográficas: geoméricamente compactas (GC), (hexagonal compacta (hc), cúbica centrada en las caras (cc) y las relacionadas 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 ó 16 caras. Estos últimos sistemas presentan empaquetamientos muy compactos de átomos. Por carecer de sistemas de deslizamiento y apilamiento de planos compactos, estas fases resultan muy frágiles.

Las Fases de Laves son una familia de las fases TC que involucran un gran número de intermetálicos, en sistemas binarios y pseudobinarios del tipo AB_2 , donde los átomos A son de mayor tamaño que los átomos B. Presentan una de las tres siguientes estructuras: cúbica del tipo $MgCu_2$ (C15), hexagonal del tipo $MgZn_2$ (C14) y hexagonal del tipo $MgNi_2$ (C36). En el modelo de esferas rígidas, la relación ideal de radios de atómicos r_A / r_B es 1.225. En la práctica la relación de los radios de los elementos puros r_A / r_B , para las fases de Laves conocidas, varía entre 1.05 y 1.68. Para la formación de estas fases, además de que los átomos A deben ser mayores que los átomos B, es necesaria la posibilidad de expansión o contracción de la red para lograr la relación de radios atómicos ideales (1.225). Existe otro factor importante, además del tamaño, para formación y estabilidad de estas fases de Laves que es el factor electrónico que determinará en algunas de ellas cuál de las tres estructuras de Laves se formará.

La estructura C14 es una estructura hexagonal cuyo símbolo de Pearson es hP24 por lo tanto la celda tiene, con referencia a $MgZn_2$: cuatro átomos de Mg1 y otros cuatro átomos Mg2 en las posiciones y multiplicidad de Wyckoff 4e y 4f respectivamente, mientras que los átomos de Zn se reparten de la siguiente forma cuatro, seis y seis en las posiciones y multiplicidad de Wyckoff 4f, 6g y 6h.

La estructura C15 es una estructura cúbica centrada en las caras cuyo símbolo de Pearson es cF24 por lo tanto la celda por ejemplo de $MgCu_2$ tiene ocho átomos de Mg en la posición de Wyckoff a y 16 átomos de Cu en la posición de Wyckoff d.

2.1.3 Sistema ZrCrFe

El sistema ZrCrFe fue estudiado por Malakhava y col², quienes propusieron cortes del diagrama ternario $Zr_x (Cr, Fe)_{1-x}$ con $x = 5, 10, 33$ % at. a 700, 800 y 850 °C y extrapolaron suponiendo fase estable, la hexagonal de Laves C14 en un rango de composición $Zr_{33,3} Cr_{12,4} Fe_{54,2} - Zr_{33,3} Cr_{47,4} Fe_{19,2}$

La aleación ternaria $Zr(Cr,Fe)_2$ fue estudiada por Svechnikov y col³. Realizaron distintos tratamientos térmicos a 1450, 1200 y 900°C y propusieron un diagrama pseudobinario. Para temperaturas por encima de 1600°C el material se encuentra en estado líquido y para temperaturas menores encontraron fases sólidas en tres campos monofásico y dos campos bifásicos. La zona central en composición corresponde a una fase de Laves C14 y las otras dos, cercanas a las composiciones binarias $ZrFe_2$ y $ZrCr_2$ corresponden a la fase de Laves cúbica C15. Las dos regiones bifásicas están formadas por las estructuras C14 + C15.

Posteriormente, Granovsky⁴ introdujo modificaciones al diagrama pseudobinario presentado por Svechnikov y col³. Estas modificaciones correspondieron a correr los bordes del campo bifásico C15 / C15 + C14 y C15 + C14 /C14 en un 1 % atómico hacia composiciones mayores de Fe, mientras que el borde C14 + C15 /C15 debería ser corrido también un 2% atómico hacia mayores contenidos de Fe ver Figura 1.

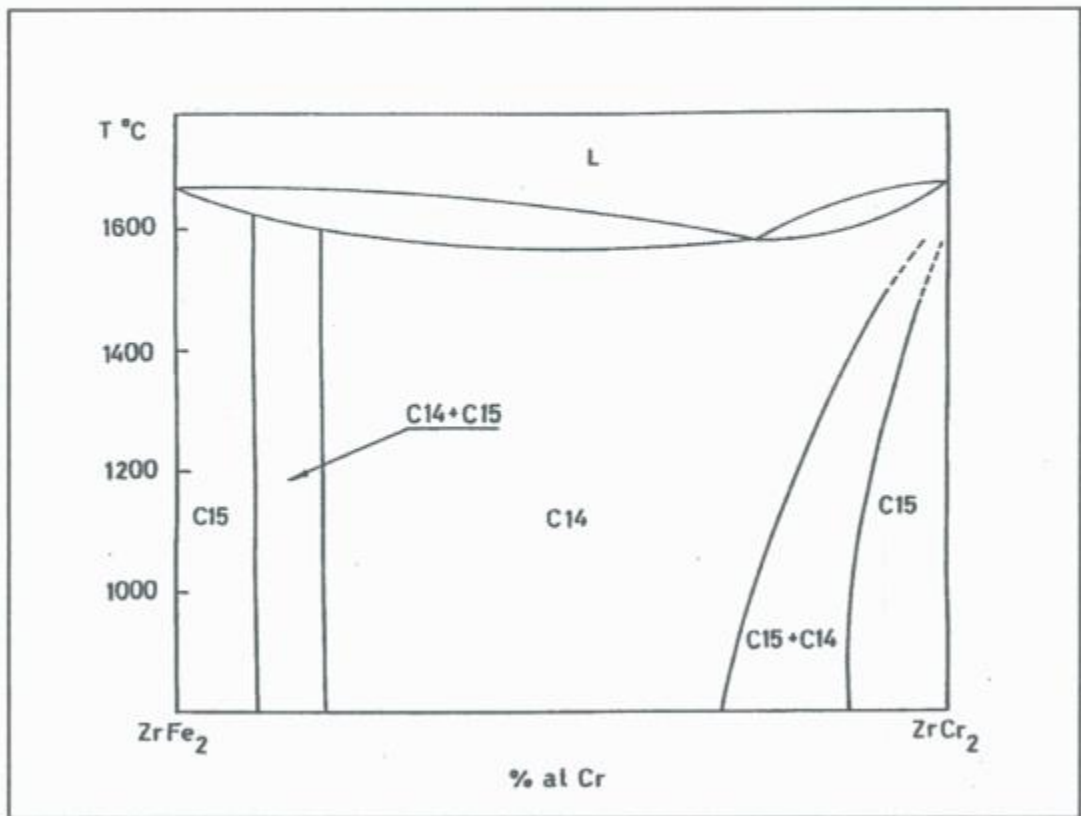


Figura 1 Diagrama Pseudobinario $ZrFe_2$ - $ZrCr_2$ propuesto por Granovsky.

2.2 Microanálisis dispersivo en energías (EDS) y longitud de onda (WDS)

El análisis de los Rayos X característicos emitidos por un haz de electrones de alta energía de un microscopio electrónico de barrido (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy) o una microsonda electrónica (WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy) permite la identificación de elementos que componen dicha muestra (análisis cualitativo). Con la medición de las intensidades de los Rayos X característicos y los procedimientos de cálculos adecuados, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición de la muestra analizada con una precisión del orden del 1%.

Los procedimientos de cálculo están incorporados a todo instrumento moderno en forma de programas analíticos cerrados, con los cuales el investigador interactúa solamente como usuario del software que han desarrollado los programadores, sin tener acceso a la física de

los procesos de interacción de los electrones del haz con la muestra. Sin embargo, para poder utilizar toda la potencialidad de los programas, el investigador debe conocer, además de la física involucrada, los alcances y las limitaciones de los algoritmos de cálculo. Es muy frecuente que los mismos programas de cálculo presenten al investigador diversas opciones para las correcciones necesarias para el cálculo cuantitativo, que ciertamente deben ser conocidas para elegir el método mas adecuado para el análisis que se está efectuando. Es fundamental, además, que el investigador pueda asegurar la identificación correcta de los elementos presentes, es decir el análisis cualitativo, antes de utilizar las rutinas de cuantificación.

La principal ventaja del microanálisis cuantitativo por EDS y WDS es el pequeño volumen de material que es analizado, que normalmente es del orden de un micrón cúbico. Dado que muchas de las propiedades macroscópicas de los materiales dependen de su microestructura en la escala del micrón, es inmediato ver la importancia de poder analizar cantidades tan pequeñas. Otra de las ventajas de los dos sistemas es que el análisis es no destructivo y por lo tanto, utilizando la misma muestra, la información así obtenida puede luego ser complementada mediante otras técnicas.

2.2.1 Principios del microanálisis cuantitativo EDS y WDS

En 1951 Castaing⁵ observó que las intensidades emitidas de Rayos X características eran aproximadamente proporcionales a la concentración del elemento en la muestra analizada, y propuso entonces la primera ley del análisis cuantitativo: el cociente de intensidades emitidas por un elemento dado de muestra y en el patrón es igual al cociente de las concentraciones de ese elemento en la muestra y en el patrón:

$$\frac{C_{im}}{C_{is}} = \frac{I_{im}}{I_{is}} = k$$

C_{im} : concentración del elemento i en la muestra.

C_{is} : concentración del elemento i en el patrón.

I_{im} intensidad emitida por el elemento i en la muestra.

I_{is} intensidad emitida por el elemento i en el patrón.

El cociente de las intensidades k es el valor experimental básico sobre el cual se hacen todas las correcciones en microanálisis cuantitativo. Sin embargo, si se efectúan medidas precisas en una muestra compuesta por varios elementos y de composición bien determinada, y se comparan con patrones de esos elementos puros, se observan desviaciones sistemáticas entre el cociente de las intensidades y el cociente de las concentraciones.

Las intensidades medidas deben además corregirse por otros factores: diferencia de electrones retrodifundidos, densidad de la muestra, sección eficaz para la producción de Rayos X, absorción y pérdidas de energía dentro del sólido, para obtener finalmente el valor de las concentraciones C_i . Todas estas correcciones son debidas a efectos dentro de la matriz, y en algunos casos pueden ser de hasta un orden de magnitud. Como se puede ver, el problema del análisis cuantitativo es bastante complejo, y ha dado origen a innumerables trabajos de investigación desde los experimentos originales de Castaing.

Muchos de los factores mencionados dependen de los elementos constitutivos de la muestra. Así, los efectos de la matriz pueden originar diferencias en los procesos de dispersión elástica e inelástica o diferente propagación de los Rayos X característicos emitidos antes de llegar al detector. Tanto por razones conceptuales como de cálculo, se separan los efectos debidos a la matriz en tres grandes grupos:

Z_i : número atómico.

A_i : absorción de los Rayos X característicos.

F_i : fluorescencia.

La forma general de las ecuaciones de corrección por estos efectos es

$$\frac{C_{im}}{C_{is}} = [ZAF]_i \quad \frac{I_{im}}{I_{is}} = [ZAF]_i k_i$$

donde

C_{im} : fracción en peso del elemento i en la muestra.

C_{is} : fracción en peso del elemento i en el patrón.

I_{im} : intensidad emitida por el elemento i en la muestra.

I_{is} : intensidad emitida por el elemento i en el patrón.

Esta es la ecuación base de la corrección por efectos de la matriz y debe aplicarse separadamente para cada uno de los elementos de la muestra.

En el microanálisis cuantitativo el efecto del número atómico Z para cada elemento i de la muestra está dado por el factor de corrección.

$Z_i =$ Intensidad de la línea del patrón / Intensidad de la línea en la muestra.

El efecto del *número atómico* Z es tratado formalmente a través de dos factores: *retrodifusión (backscattering)* R , y *el poder frenador (stopping power)* S , que son los que determinan la intensidad de los Rayos X generados en la muestra. Dividiendo el poder frenador S para la muestra y el patrón, por el factor de retrodifusión R para la muestra y el patrón, se obtiene el factor de corrección Z_i para cada elemento i de la muestra.

El proceso de difusión elástica es el responsable de la *retrodifusión de electrones*. Trae como consecuencias una pérdida apreciable de los electrones del haz primario antes de que estos puedan liberar su energía en la producción de Rayos X característico. Este efecto es más apreciable si los elementos constitutivos de la muestra tienen números atómicos muy diferentes.

La pérdida de energía debida a la *dispersión inelástica (frenado)* de los electrones también depende fuertemente del número atómico. Para el microanálisis cuantitativo se utiliza el concepto de poder frenador dE/ds (stopping power) dado por la formulación de Bethe, según la cual la remoción de energía en función de la distancia másica (se define profundidad másica al producto entre la densidad del material ρ y la profundidad del material z del volumen de generación de Rayos X) en una muestra de bajo número atómico es mayor que en el caso de una muestra de alto número atómico. El factor S es el segundo factor en la corrección por número atómico. Se puede ver que R y S afectan de manera opuesta la corrección de la concentración por número atómico, siendo entonces menor su efecto combinado.⁶

El efecto de absorción se debe pues a que los Rayos X, para alcanzar el detector, deben atravesar cierta porción de material. Algunos fotones X son removidos por efecto fotoeléctrico y por lo tanto el haz va perdiendo intensidad, pero otros atraviesan el material siempre con la energía característica del material. Como la absorción sigue una ley exponencial negativa en t , donde t es la longitud de material atravesado por Rayos X, una fracción de fotones cada vez mayor de Rayos X se va perdiendo a medida que se van generando a profundidades mayores. Para calcular este efecto, se necesita conocer la

expresión que describe la generación de Rayos X en función de la profundidad z dentro de la muestra. Los cálculos de la dependencia de la producción de los Rayos X con la profundidad z se realizan considerando una función denominada *intensidad normalizada* $\phi(\rho z)$. La cantidad $\phi(\rho z) dz$ es directamente proporcional a la probabilidad de producción de un fotón X característico en una capa de material comprendida entre una profundidad z y $z + dz$. La variable ρz es la profundidad másica, igual al producto de la densidad ρ del material y a la profundidad z , medida en g/cm^2 , y es la magnitud que permite la comparación de los procesos en distintos materiales. La función $\phi(\rho z)$ se normaliza con la intensidad generada en una capa suficientemente delgada ($< 10 \text{ nm}$) en la cual no se produce dispersión elástica. El problema se puede reducir al caso de una dimensión sola, puesto que la trayectoria del fotón hacia el detector depende solo de la profundidad.

La intensidad I de los Rayos X que llegan al detector, que fueron generados en un cierto elemento de volumen en una profundidad z (intensidad I_o) está dada por la ecuación de absorción

$$\frac{I}{I_o} = e^{-(\mu/\rho)\rho t}$$

donde t es la longitud de material atravesada por los fotones X antes de dejar la muestra, μ/ρ es el coeficiente de absorción másica y ρ es la densidad. Como normalmente el detector de Rayos X está ubicado a un costado de la muestra, formando un ángulo ψ con la superficie libre de la muestra, entonces es

$$t = z \operatorname{cosec} \psi$$

Cuando la corrección por absorción se aplica a cada capa $\Delta(\rho z)$ se obtiene una distribución en profundidad de los Rayos X emitidos por la superficie de la muestra.

La absorción es el factor más importante que debe considerarse en los cálculos de composición por microanálisis. Para una dada longitud t , el coeficiente de absorción másica μ/ρ para cada línea medida es el que determina la absorción. Este coeficiente varía además con cada línea y depende de los elementos que constituyen la muestra.

La absorción de electrones por un dado elemento de una muestra produce la ionización de algunas de sus capas atómicas, seguidas por la emisión de Rayos X característicos. El fenómeno de *fluorescencia* ocurre si la muestra contiene un segundo elemento con energía de excitación E_c menor que la energía de estos Rayos X característicos. Entonces, la intensidad de los Rayos X característicos del segundo elemento incluye tanto la correspondiente a la excitación por el haz primario de electrones, como la intensidad adicional generada por el efecto de fluorescencia. Normalmente el efecto de fluorescencia es apreciable si la energía del fotón X no supera más de 5 keV la energía de ionización (canto de absorción).

El cálculo de este factor de *fluorescencia* requiere el conocimiento de la distribución de profundidades z en las cuales se produce la absorción de los Rayos X característicos. El factor de *fluorescencia* F_i es normalmente el menor de los tres factores que interviene en la corrección del ZAF, y puede calcularse con muy poco error.

2.2.2 Esquema de corrección por efectos de matriz

Como ya se mencionó anteriormente, los instrumentos de cálculo para el análisis cuantitativo están incorporados a todo instrumento moderno en forma de programas analíticos cerrados. Los métodos actualmente utilizados para la corrección por los tres efectos mencionados, permiten obtener resultados cuantitativos con gran exactitud, así cuando solo se dispone de patrones puros.

Método ZAF Se basa principalmente en datos experimentales como coeficientes de retrodifusión, distribución de energías y en descripciones teóricas para las pérdidas de energía, para calcular el factor de corrección Z por número atómico. Los factores de absorción A y de fluorescencia F se calculan sobre base de un número limitado de curvas $\phi(\rho z)$ determinadas experimentalmente.

Método $\phi(\rho z)$: Este método utiliza una base de datos de algunos cientos de curvas $\phi(\rho z)$ determinadas experimentalmente, para desarrollar las ecuaciones generales que pueden predecir las curvas para las diferentes energías del haz primario y las diferentes composiciones de la muestra. Dado que el área bajo la curva $\phi(\rho z)$ es proporcional a la intensidad total de Rayos X característico generados por la muestra, incluyendo el efecto de retrodifusión y de frenado (stopping power), la expresión de $\phi(\rho z)$ tiene ya incorporada la corrección por número atómico Z .

2.2.3 Detectores de radiación X característica

En un espectrómetro dispersivo en energías (EDS) los Rayos X característicos emitidos por una muestra son detectados por un sistema que produce pulsos cuya altura es proporcional a la energía del fotón incidente. Actualmente se utilizan detectores de estado sólido de silicio dopado con litio (Si(Li)) pues son los que tienen mejor resolución. De todas formas, la resolución alcanzada por estos detectores es inferior a la de los sistemas dispersivos en longitud de onda (WDS) en los cuales una pequeña porción de Rayos X emitidos por la muestra son captados por un cristal orientado de tal forma que sólo un plano cristalográfico es paralelo a la superficie y por lo tanto sólo aquellos que satisfagan la condición de Bragg¹ son difractados y colectados. Los detectores de estado sólido tienen una mejor eficiencia en la colección de fotones X, y además permiten la colección simultánea de todos los elementos presentes.

Un detector ideal debería ser pequeño, fácil de operar, debería coleccionar la mayor cantidad posible de Rayos X emitidos por la muestra, poseer una resolución mayor que el ancho natural de los picos característicos (pocos eV) y ser capaz de coleccionar los espectros en forma rápida y sin perder información. Ni los detectores de Si(Li) ni los espectrómetros dispersivos en longitud de onda satisfacen individualmente todas estas características, pero si se las utiliza juntas, las técnicas se complementan.

El siguiente cuadro resume las diferencias en los resultados de los espectros obtenidos por ambas técnicas:

¹ Ley de Bragg $\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$ donde λ es la longitud de onda de los rayos X d_{hkl} es la distancia entre los planos del cristal de índice de Miller (hkl) y θ es el ángulo incidente de los Rayos X sobre el cristal.

Características de operación	WDS (Difracción por cristal)	EDS(Dispersivo en energías)
Eficiencia de colección Geométrica	Variable < 0.2 %	< 2 %
Eficiencia en la detección de elementos livianos	Variable < 30 %, detecta elementos con $Z \geq 4$	100% para 2-16 keV, detecta elementos con $Z \geq 10$ (con ventana de Be detecta elementos con $Z \geq 4$ (sin ventana ó con ventana ultrafina)
Resolución	Depende del cristal \approx eV	Depende de la energía entre 140 eV a 5.9 keV.
Rango instantáneo de captación	Depende de la resolución del espectrómetro	Todo rango de energías
Máximo número de cuentas	50.000 cps en una líneas de Rayos X	Depende de la resolución, <2000 cps para la mejor resolución
Tamaño mínimo de probeta	\approx 2000 Å	\approx 50 Å
Tiempo típico de colección de datos	10 minutos	Pocos minutos
Errores introducidos en los espectros	Rara vez introduce errores	Picos de escape, efectos de absorción en la ventana de Be, scattering del haz, superposición de picos

2.3 Espectroscopia Mössbauer

Por medio de esta técnica se pueden describir los entornos alrededor de los átomos de Fe. Por lo tanto es posible la identificación de compuestos de Fe tanto cristalinos como amorfos que se hallen en pequeñas cantidades. La estructura local y el entorno electrónico de cada átomo de Fe producen las llamadas interacciones hiperfinas que son características de cada compuesto. Esta técnica es capaz de medir los parámetros hiperfinos.

Para medir los parámetros hiperfinos esta técnica utiliza la *absorción resonante*

2.3.1 Equipo Experimental

El equipo Mössbauer consta principalmente de la fuente radiactiva con el espectrómetro, el absorbente y el detector con el sistema de detección.

En espectroscopía Mössbauer, se utilizan dos tipos de geometría: geometría de transmisión y geometría de retrodispersión. La geometría de transmisión es utilizada para detectar los rayos γ provenientes de la fuente, mientras que la geometría de retrodispersión es utilizada para detectar los productos de desexcitación del núcleo absorbente (electrones de conversión). La geometría de transmisión es para estudios volumétricos mientras que la geometría de retrodispersión es más adecuada para el análisis superficiales ya que la penetración de los electrones detectados es del orden de $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.

Para la obtención de los rayos γ se utiliza una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rodio. Esta fuente emite radiación γ y electrones de conversión. El 91 % de esta radiación emitida por la fuente son rayos γ de 14.4 keV.

El espectrómetro consiste en un generador de funciones, un generador de movimiento y el transductor de velocidades (Drive). Las interacciones hiperfinas ocasionan un corrimiento en los niveles de energía de núcleo a estudiar por lo que es necesario variar la energía de emisión de la fuente para lograr la absorción resonante. Por efecto Doppler² es posible modificar la energía de rayo γ de la fuente. Para controlar la variación en la energía de emisión de la fuente radiactiva, la fuente es montada sobre un vibrador de velocidad controlable (el drive).

El generador de funciones da la forma de la onda. En general la forma de la onda de aceleración constante (es en general triangular simétrica) es utilizada y la señal de sincronismo al multicanal que marca el comienzo de cada ciclo.

El generador de movimiento compara la señal de referencia del generador de funciones y la señal de velocidad real inducida en la bobina y envía la señal de error al transductor de velocidades manteniendo de esta forma las desviaciones al mínimo.

En el absorbente son puestas las muestras para el análisis. La preparación de la muestra es esencial para obtener un buen espectro Mössbauer.

El espesor del absorbente es muy importante debido a que si es muy grande, las líneas de resonancia son muy anchas y si el espesor es muy pequeño es necesario mucho tiempo para la obtención del espectro.

² $E_D = (v/c) E_\gamma$ donde c es la velocidad de la luz, E_γ es la energía del rayo γ , v es la velocidad relativa entre la fuente γ y el absorbente y E_D es la variación de la energía del rayo γ .

Para que los compuesto de Fe estén uniformemente distribuidos en el volumen, los productos fueron mezclados con azúcar, de esta forma los compuestos de Fe quedan orientados al azar y uniformemente en el volumen. El azúcar y los compuestos del azúcar son transparente a los rayo γ Mössbauer.

2.3.2 Absorción resonante

Se esboza de manera sencilla la teoría del efecto Mössbauer. En la bibliografía citada hay libros que contienen mayores detalles^{7,8,9,10,11}.

Imagínese un sistema cuántico, que emite una onda electromagnética desde el estado excitado al estado fundamental y otro núcleo que se encuentra en su estado fundamental, absorbe esta energía y queda en estado excitado.

Se tendrá absorción resonante si

$$E_o = E_e - E_g = E'_e - E'_g = h \nu$$

Donde E_e es el estado excitado, E_o es el estado fundamental, h es la constante de Planck, el sistema primado indica al sistema absorbente y ν la frecuencia.

La absorción resonante se producirá sólo cuando los espectros de emisión y absorción se superpongan, por ejemplo cuando tanto el emisor como el absorbente se mantengan fijos en el espacio.

Entonces si uno quiere medir la diferencia entre dos niveles de energías del nivel hiperfino de un compuesto lo que se realiza es registrar la intensidad de rayos γ en función de la velocidad relativa de la fuente y emisor. Cada vez que la energía del rayo γ emisor por efecto Doppler coincida con la diferencia de energía entre dos niveles hiperfinos se producirá una absorción resonante y el detector no registra ese cuanto y se producirá un mínimo en el espectro Mössbauer a esa velocidad. La gráfica de la velocidad relativa de la fuente con respecto al absorbente y el número de rayos γ nos dá el espectro Mössbauer.

2.3.3 Interacciones Hiperfinas

Los núcleos no se encuentran solos, sino que están inmersos en una nube de electrones y por lo tanto se encuentran bajo la acción de los campos eléctricos y magnéticos originados por los movimientos de estos. El núcleo, además de estar cargado positivamente tiene un momento nuclear que interactúa con los campos magnéticos y eléctricos del entorno produciéndose alteraciones de los niveles nucleares, llamadas interacciones hiperfinas.

En espectroscopía Mössbauer sólo se tendrá en cuenta las siguientes interacciones hiperfinas:

- e_0 , interacción monopolar eléctrica
- e_2 interacción cuadrupolar eléctrica
- m_1 , interacción dipolar magnética.

Solo se consideran estas interacciones pues por Mössbauer las interacciones de orden superior no pueden ser resueltas.

El núcleo Mössbauer, al estar inmerso en un campo electromagnético, interactuará con él y se producirá un corrimiento en los niveles de energía debido a las interacciones hiperfinas, produciendo corrimientos que serán característicos de cada compuesto y estarán caracterizados por tres términos: corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y el desdoblamiento magnético.

El corrimiento isomérico (Isomer shift) nos da información de la densidad electrónica. De la densidad electrónica se obtiene información sobre el estado de oxidación de los iones absorbentes y también el carácter de las uniones, así como la naturaleza de la transferencia electrónica y el número de coordinación.

Cuando sólo se produce un corrimiento isomérico el espectro Mössbauer es un singulete.

El desdoblamiento cuadrupolar está relacionado con la simetría del sitio. Tiene un valor nulo cuando el núcleo tiene simetría puntual cúbica, es decir cuando la distribución electrónica es esférica. Con el valor del desdoblamiento cuadrupolar podemos obtener información de la estructura. El corrimiento cuadrupolar eléctrico produce un espectro Mössbauer con un doblete.

El desdoblamiento cuadrupolar magnético nos da información sobre el comportamiento magnético, es decir cómo es el campo magnético que ve el núcleo. A este corrimiento le corresponde un sexteto.

De acuerdo a como sea el campo electromagnético que ve el núcleo Mössbauer tendremos distintos tipos de espectros, a partir de ellos podremos obtener que tipo de compuesto esta formando el Fe. Los compuestos entonces están caracterizados por el corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y por el momento dipolar.

Los subespectros elementales son: singulete (una sola línea en el espectro Mössbauer), doblete (dos líneas en el espectro), y un sexteto.(seis líneas)

Se presenta singulete, cuando no hay campo magnético H, ni interacción cuadrupolar eléctrica

Ocurre doblete cuando sólo el campo magnético es cero

Sexteto, cuando el campo magnético es distinto de cero.

2.4 Difracción de Rayos X

Las técnicas de Difracción de Rayos X son herramientas muy importantes en el análisis estructural de los materiales. Las mismas proveen información referente a la estructura molecular. Según la técnica y el tipo de muestra nos permite realizar:

- Identificación de fases.
- Cuantificación de fases presente.
- Determinación del retículo unitario y sus parámetros de red.
- Análisis de solubilidad y ubicación de átomos en la red.
- Determinación de superestructuras.
- Determinación del tamaño de pequeñas partículas y zonas de Guinier-Preston.
- Determinación del tamaño y de la distribución de tamaños de grano (para $r < 0.1 \mu\text{m}$).
- Análisis de tensiones.
- Análisis de texturas.
- Análisis de orden de corto alcance en materiales amorfos, mediante el factor de estructura, las funciones de distribución y la determinación del número de coordinación.

2.4.1 Difracción de un policristal

Desde el punto de vista de la difracción, un policristal es un agregado de cristales idealmente imperfecto, que tiene orientaciones al azar. Esto quiere decir que, en el policristal, cada familia de planos difractantes {hkl} tiene todas las orientaciones posibles.

Para que esto se cumpla debe tratarse de un polvo con tamaño de partícula lo suficientemente pequeño para tener un número grande de partículas en el volumen irradiado. Por lo tanto, en un policristal, la familia de planos difractantes {hkl} no genera un único haz difractado sino un cono de haces difractados de abertura igual a 2θ con el eje del haz incidente.

La potencia difractada por un policristal será

$$P = \frac{K (1 + \cos^2 (2\theta)) \lambda^3 m D F_{hkl}^2}{\sin^2(\theta) \cos(\theta) \mu V_c^2}$$

donde K encierra constantes físicas, números, potencia del haz incidente y otros factores, θ es el ángulo que cumple la ley de Bragg, V_c es el volumen de la celda, μ es el coeficiente de absorción, F_{hkl} es el llamado factor de estructura que depende de las coordenadas del motivo y de la familia de planos difractantes, m es la multiplicidad de los planos de la misma forma y D el factor de Debye Waller $D = e^{(-B (\sin(\theta)/\lambda)^2)}$

2.4.2 Difractómetro

Es el instrumento utilizado en la técnica de difracción de Rayos X. Está compuesto por las siguientes partes.

1. Generador de Rayos – X.
2. Goniómetro.
3. Sistema electrónico de detección.
4. Controlador.
5. Computadora y Software.

El controlador controla tanto el goniómetro, la electrónica de detección y la computadora. Las intensidades son recogidas por el controlador quien las pasa a la computadora junto a las posiciones angulares. Lo esencial de este equipo es poder almacenar la intensidad en función del ángulo de dispersión θ . Esto se hace por una combinación adecuada entre el goniómetro y la electrónica de detección y grabado.

El detector realiza barridos angulares 2θ desde un ángulo inicial hasta uno final preestablecido.

Se fija el intervalo angular de barrido a pasos en algunas centésimas del ángulo 2θ (0.02° - 0.06°).

Se fija el tiempo de contaje por paso en función de la precisión deseada. De esta manera, el detector acumula cuentas en dicho tiempo y pasa a una nueva posición. La representación gráfica de este proceso es el diagrama de difracción. En la ordenada se representa la intensidad (que es proporcional a la potencia difractada para el ángulo 2θ que es además característica de cada compuesto y está dada por la relación anterior) y en la abscisa el ángulo de difracción 2θ .

Toda información que es posible obtener de un diagrama difracción proviene de tres características de los picos:

1. **Posición.**
2. **Ancho.**
3. **Intensidad.**

Con la **posición** de los picos se puede:

- Identificar compuestos cristalinos.
- Medir de Macrotensiones residuales.
- Medir de parámetros de red.

Con el **ancho** se obtiene la:

- Caracterización del estado de la estructura cristalina.

Con la **intensidad** se obtiene la:

- Determinación cuantitativa de compuestos cristalinos.
- Medición de textura cristalográfica.

Se define compuesto cristalino a una sustancia cristalina de fórmula química estequiométrica. Es decir, su estructura cristalina puede describirse por una celda más un motivo.

Lógicamente, cada compuesto tiene su propio diagrama de difracción de rayos X.

El método de identificación de compuestos se basa en comparar los espaciados cristalinos obtenidos de la muestra incógnita con la existente en Tablas Internacionales o por el método de Rietveld, realizando un ajuste del diagrama de difracción experimental mediante iteraciones. Con el método Rietveld uno genera un diagrama de difracción a partir de datos que se incorpora al programa que son tipo de celda, motivo, parámetros de red y los elementos que forman el motivo y luego uno comienza a variar distintos parámetros para poder ajustar el diagrama de difracción e iterar.

2.4.3 Determinación cuantitativa de compuestos

La intensidad integrada correspondiente a un pico de difracción es proporcional a la concentración en volumen de ese compuesto cristalino. Si la muestra estuviera compuesta por dos ó más compuestos cristalinos, la intensidad difractada por cada uno de ellos sería proporcional a su concentración en volumen dentro del volumen irradiado.

Por lo tanto la expresión puede escribirse de la siguiente forma,

$$I_i^{hkl} = \frac{K R_i^{hkl} C_i}{\mu}$$

es la intensidad difractada por la familia {hkl} del compuesto i.

donde

I_i^{hkl} es la intensidad difractada por la familia {hkl} del compuesto i.

K constante de difracción

R_i^{hkl} Intensidad teórica correspondiente, la cual incluye a todos los factores menos al coeficiente de absorción.

μ Coeficiente de absorción promedio correspondiente a la mezcla de compuestos.

C_i Fracción en volumen del compuesto.

Si se plantea la ecuación anterior para dos compuesto cualesquiera y se hace el cociente de las mismas, resulta la siguiente expresión:

$$\frac{k_i^{hkl}}{k_j^{h'k'l'}} = \frac{C_i}{C_j}$$

donde las constante “k” son los cocientes entre las intensidades experimentales y teóricas para cada familia {hkl} de cada compuesto correspondiente.

Suponiendo que existan n compuestos en la mezcla la suma de las n C_j debe ser igual a la unidad.

$$\sum_{i=1}^N C_i = 1$$

Utilizando que la suma de C_j es igual a uno y la expresión 1 se llega a

$$C_j = \frac{1}{1 + \sum_{i \neq j}^N \frac{k_i^{hkl}}{k_j^{h'k'l'}}$$

Esta expresión vale para cualquier combinación de familias{hkl} correspondientes a cada compuesto, siempre y cuando no haya efectos de textura apreciable como sucede en muestras masivas.

Referencias

¹ K. Girgis, *Structure of solid solution, Physical Metallurgy*, R. Chan, P. Haansen Editores, 3^{er} ed. Cap V, p.219 (1983)

² T. O. Malakhava, *Journal Splav At. Energy*. Editor Ivanov. Izd. Nauka Moscu USSR p. 123 (1979).

³ V. N. Svechnikov, V. Markiv y V. Petkov. *Metallofizika* p. 42 (1972) 112.

⁴ M. S. Granovsky, *Fases precipitadas en Zr-4. Fases de Laves. Tesis doctoral presentada en la UNLP* p. 30 (1993).

⁵ R. Castaing, *Proc 1st Int. Conf. Electron Microscopy*, Delft 1949, p. 60.

⁶ J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Roming, C. E. Lyman, C. Fiori Y E. Lifshin, en

Scanning electron microscopy and x – ray microanalysis, 2nd edition Plenum Press, New York and London.

⁷ *Abras A.* Curso sobre Espectroscopia Mössbauer. *Universidad de Panamá, Panamá (1984) cap 1.*

⁸ *Bunbury D, Labenski F. Saragovi C. Frank E.* Notas sobre el efecto Mössbauer. *CNEA-AC 2/77 Buenos Aires, Argentina (1977): cap 1-2.*

⁹ *Chang, Raymond.* Principios Básicos de Espectroscopia. *Editorial AC, Madrid, España (1977): cap. 7.*

¹⁰ *Greenwood N., Gibb T.* Mössbauer Spectroscopy. *Chapman and Hall, Londres, Inglaterra (1971): cap 1-3.*

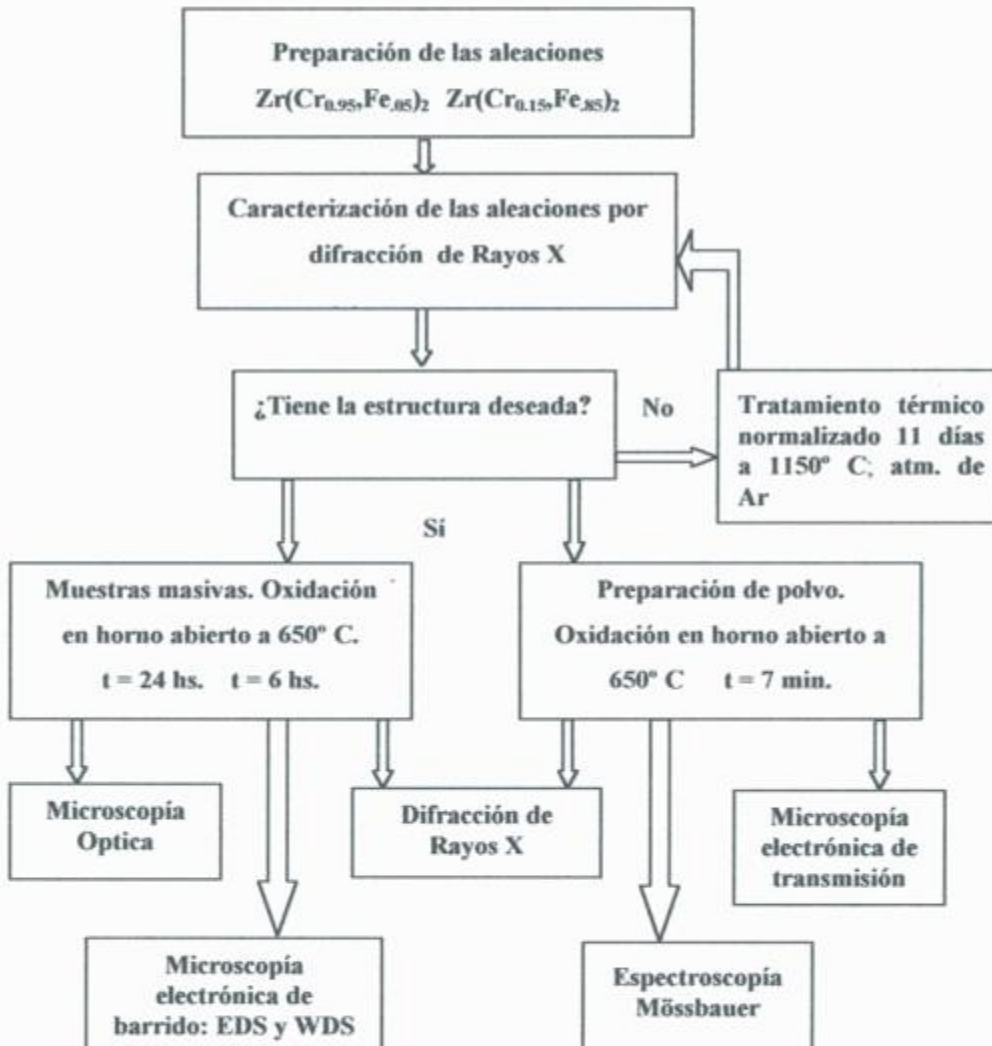
¹¹ *Werthein, Gunther.* Mössbauer Effect: Principles and Applications. *Academic Press Londres, Inglaterra (1965): cap 1,5-7.*

3. Experimental

En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales seguidos durante el desarrollo del trabajo, la preparación de las probetas para cada una de las diferentes etapas y el instrumental utilizado.

3.3 Secuencia experimental e instrumental utilizado

A continuación se presenta un esquema de las distintas etapas experimentales del presente trabajo.



1. Se fundieron dos aleaciones, $Zr_{33}(Cr_{0.15}Fe_{0.85})_{67}$ rica en Fe y $Zr_{33}(Cr_{0.95}Fe_{0.05})_{67}$ rica en Cr. Los elementos utilizados para la preparación son Zr 99.9 % de pureza nuclear, Fe y Cr de 99.9% de pureza comercial.
2. Caracterización de las aleaciones: se realizó con la técnica de difracción de Rayos X en polvo, con el difractómetro marca Phillips PW3710 que posee el Departamento Materiales. Se utilizó como fuente de radiación el Cu. El barrido angular fue entre 10° y 120° (2θ) en pasos de 0.02° .
3. Si la estructura de la aleación rica en Fe ó rica en Cr es C15 se procede con la siguiente etapa experimental que es la oxidación en horno abierto. En caso contrario, se realiza un tratamiento térmico de recocido, para producir la transformación de estructura C14 a C15. La estructura C14 aparece habitualmente en la muestra rica en Cr porque es la fase estable de alta temperatura (ver diagrama pseudobinario capítulo anterior). Se retiene esta fase pues se produce un enfriamiento rápido cuando se concluye la fundición. El tratamiento de recocido consiste en un normalizado a 1150° C durante 11 días bajo atmósfera de argón. Las muestras fueron envueltas en Tantalio para que no reaccionen con el tubo de cuarzo donde fueron encapsuladas para realizarles el tratamiento térmico.
4. Oxidación en horno abierto a 650° C de las muestras masivas. Se utilizó un horno Termocuar con controlador de temperatura Honeywell y termocupla de cromel – alumel. Se oxidaron muestras masivas por el tiempo de 6 hs. y 24 hs. Por diferencia de peso antes y después del proceso de oxidación se obtuvo la cantidad de oxígeno incorporado por las muestras. Estas mediciones se realizaron con una balanza Meter AE163.
5. Se estudio la superficie exterior del óxido y se efectuaron distintos cortes transversales de las probetas para distinguir la zona oxidada, la no oxidada y la interfaz entre ambas. Estos estudios se realizaron en el banco metalográfico REICERT_mef, el microscopio electrónico de barrido Phillips PSEM 500 (SEM) utilizando electrones secundarios (SE) y el microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 de Siderca utilizando electrones secundarios (SE) y electrones retrodifundidos (BSE). Estos últimos nos brinda, información composicional. Esta se manifiesta por diferencias de contraste en las imágenes obtenidas. Con ambos microscopios electrónicos de barrido se realizaron estudios

cualitativos de composición con la técnica dispersiva en energía (EDS), realizando mapeos y estudios puntuales. En el PSEM 500 se realizó con el EDAX DX-4 y en el XL30 se realizó con el EDAX DX-4.

6. Se realizaron barridos de línea cuantitativas con la microsonda electrónica Cameca SX50 utilizando la técnica dispersiva en longitud de onda (WDS) del Departamento Materiales, en los cortes transversales de las probetas para hacer dejar en evidencia las diferentes composiciones en la zona oxidada y no oxidada. Los barridos se realizaron desde la superficie exterior de la probeta hacia la matriz y se adquirirían datos con una separación de $1\mu\text{m}$.
7. Debido a la imposibilidad de obtener suficiente cantidad de polvo óxido de las muestras masivas debido a la relación superficie volumen (se necesitaba mucha cantidad de polvo oxidado para realizar la descripción por las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer), se oxidó polvo obtenido de las aleaciones as-cast, las condiciones experimentales de oxidación utilizadas fueron las mismas que para la muestra masiva (horno abierto 650°C), durante 7 minutos.
8. El polvo oxidado se dividió en tres partes para caracterizarlo por distintas técnicas:
 - Difracción de Rayos X utilizando radiación $\text{CuK}\alpha_1$ y $\text{CuK}\alpha_2$.
 - Microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el microscopio Phillips CM200. Se obtuvieron imágenes de campo claro, de campo oscuro, diagramas de difracción de electrones de partículas oxidadas, no oxidadas y microanálisis (AEM).
 - Espectroscopía Mössbauer (ES). Los espectros fueron obtenidos por geometría de transmisión con fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, tomados a temperatura ambiente. Esta tarea fue realizada en el Departamento de Física, División Física del Sólido, Tandem C.A.C.

3.3 Preparación de las aleaciones

Las aleaciones se fundieron en un horno de arco con electrodo de tungsteno no consumibles, en un crisol de cobre refrigerado con agua y una sobre presión de argón (1.3 atm.) de alta pureza. Para obtener una probetas homogénea se realizaron sucesivas fundiciones.

3.3 Preparación de las muestras

3.3.1 Preparación de las muestras para microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

Las muestras fueron, en algunos, casos incluidas en Zamac, pero si su tamaño era pequeño se las pegaba a los portamuestras con un adhesivo de alto vacío. Se las pulió con papeles abrasivos de carburo de silicio (hasta 600) y luego con pasta de diamante de 1µm.

3.3.2 Preparación de polvos para difracción de Rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Mössbauer.

De las aleaciones as-cast se preparó polvo limando la muestra masiva y refinando el tamaño de las partículas con un mortero de ágata. Parte de este polvo se caracterizó por difracción de Rayos X para constatar que se trataba de la fase deseada. Otra parte del polvo se oxidó en horno abierto a 650° C por el periodo de 7 minutos.

Para la caracterización del polvo oxidado por microscopía electrónica de transmisión, se lo mezcló con alcohol etílico. Para refinar el tamaño de las partículas se utilizó nuevamente el mortero de ágata y con una micropipeta se colocaron sobre una grilla de cobre previamente recubierta con una película de grafito. Una vez evaporado el alcohol, las grillas estaban listas para la observación.

Para obtener el espectro de Mössbauer el polvo se mezcla con azúcar y se lo coloca en un portamuestra de acrílico. El portamuestra esta formado por dos discos de acrílico, uno de los cuáles tiene un relieve en su borde donde se va a contener el polvo y luego se le pega encima el otro disco sobre este mismo relieve.

4 Oxidación de la fase de Laves $Zr_{33}(Cr_{0.15} Fe_{0.85})_{67}$ en horno abierto

En el presente capítulo se detallan los resultados obtenidos en la oxidación de las probetas ricas en Fe, $Zr_{33}(Cr_{0.15} Fe_{0.85})_{67}$, utilizando las diferentes técnicas descritas en el capítulo anterior.

Resultados

4.2 Caracterización de la aleación fundida

Para verificar que la estructura de la probeta fundida correspondía a la composición propuesta (cúbica tipo C15), se utilizó la técnica de difracción de Rayos X. La Figura 1 muestra el difractograma experimental del polvo y el ajuste realizado por el método de Rietveld versión de Lutterotti y Scardi¹. El eje de las abscisas corresponde a la posición angular (2θ), y el eje de las ordenadas corresponde a la intensidad medida. La curva de ajuste corresponde a una fase de Laves cúbica C15.

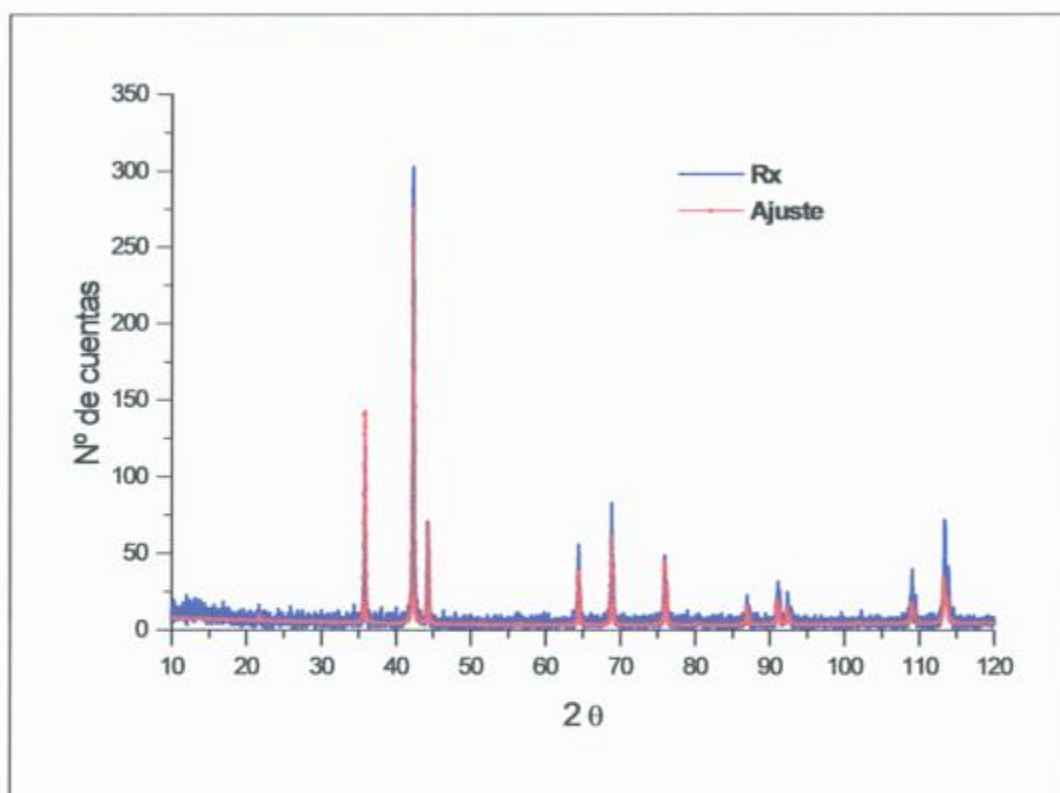


Figura 1 Difractograma de la aleación as-cast. La línea azul corresponde al espectro experimental y la línea roja es el ajuste realizado con el método de Rietveld.

Como se puede observar en la Figura 1 se ha logrado un buen ajuste. Para ajustar un espectro experimental con el método de Rietveld se deben ingresar al programa datos cristalográficos tales como: la estructura cristalina de la fase propuesta, los elementos que componen dicha fase, sus posiciones espaciales, porcentaje ocupacional, parámetros de red y los ángulos de la celda unitaria. Estos datos fueron tomados del Pearson². Para la composición fundida, el parámetro de red reportados en las tablas cristalográficas es $a = 7.085 \text{ \AA}$ y el obtenido por medio del ajuste es $a = (7.082 \pm 0.002) \text{ \AA}$.

Dado que la única fase identificada corresponde a una fase de Laves cúbica C15 se procedió con la siguiente etapa experimental.

4.2 Caracterización de $Zr_{33}(Cr_{0.15} Fe_{0.85})_{67}$ oxidado

Tal como se detalló en el capítulo 2, muestras masivas fueron oxidadas durante 6 y 24 hs. y una muestra de polvo fue oxidada durante 7 minutos.

Antes de oxidar las muestras masivas y el polvo, se pesaron con la balanza electrónica Metler AE240, teniendo como resultado que la muestra masiva oxidada 24 hs. incorporó un 2.74 % en peso de oxígeno, la muestra masiva oxidada por 6 hs. incorporó un 1.3%, mientras que el polvo incorporó un 14.97% en peso de oxígeno.

4.2.1 Observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido

Una vez comprobada que la aleación fundida tenía la estructura deseada, se procedió con los tratamientos térmicos de oxidación a 650°C. Finalizado el tratamiento de oxidación se utilizaron las técnicas de Microscopía Óptica y Microscopía electrónica de barrido para caracterizar las muestras masivas. El óxido externo se caracterizó por tener regiones de distinta coloración: zonas de coloración negra y otras zonas de coloración rojiza. Esto se puede observar en la Figura 2 y la Figura 3. Estas micrografías ópticas corresponden a la muestra oxidada por 24 hs. En éstas, las zonas doradas son las que corresponden a las zonas negras observadas en el banco óptico (este cambio de color en la micrografía se debe al proceso de revelado) y las zonas rojizas se pueden observar en ésta con la misma tonalidad original. Este óxido es el que creció en distintas zonas y, dado que no es plano,

se ven zonas fuera de foco. Se puede, a su vez, observar que la superficie es rugosa y que posee fisuras. En la muestra oxidada por el periodo de 6 hs. se vió un óxido externo de características similares a las de la muestra oxidada por 24 hs. Es por ello que se exhiben las micrografías de esta última.

Figura 2 Micrografía óptica del óxido externo de la muestra oxidada 24 hs. Se pueden observar zonas de distinta coloración: zonas rojizas y zonas doradas. Escala 50 μ m.

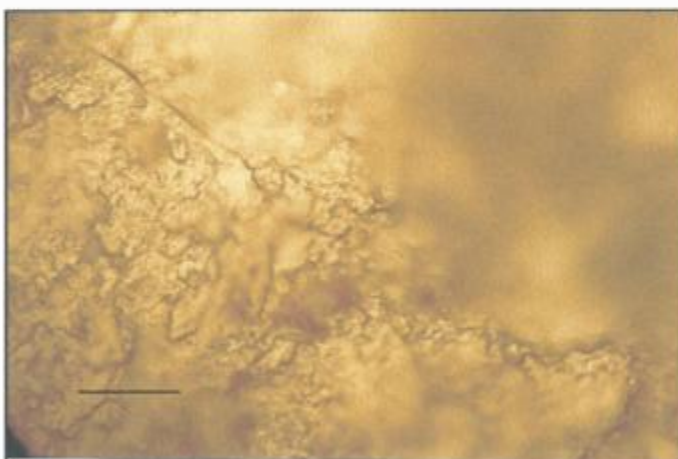
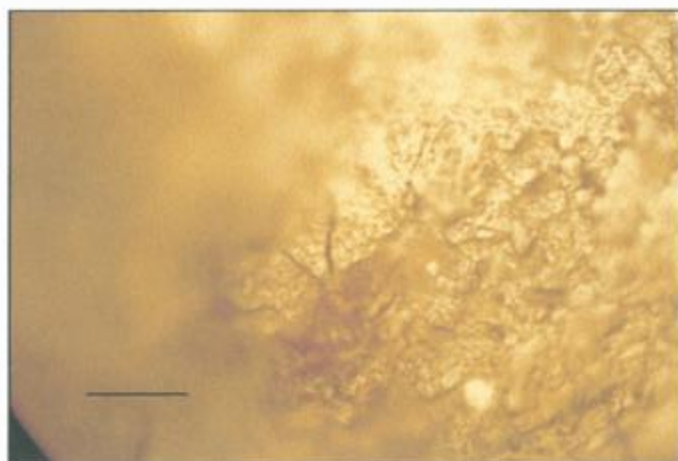


Figura 3 Micrografía óptica del óxido externo de la muestra oxidada 24 hs. Se pueden observar zonas de distinta coloración. Escala 50 μ m.



Una vez finalizada la caracterización óptica, se procedió con la caracterización del óxido exterior, utilizando técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En la Figura 4 y Figura 5 se observan dos micrografías electrónicas obtenidas con electrones retrodifundidos (BSE). La micrografía de la Figura 5 es un detalle de la micrografía de la Figura 4, como se puede observar en ellas, el óxido tiene una superficie irregular, gran cantidad de fisuras, pero a su vez existen zonas con distintos contrastes que implican un cambio de composición del óxido pues estas micrografías fueron obtenidas con BSE.

Figura 4 Micrografía electrónica de barrido (BSE) del óxido externo de la muestra rica en Fe oxidada por el periodo de 24 hs.

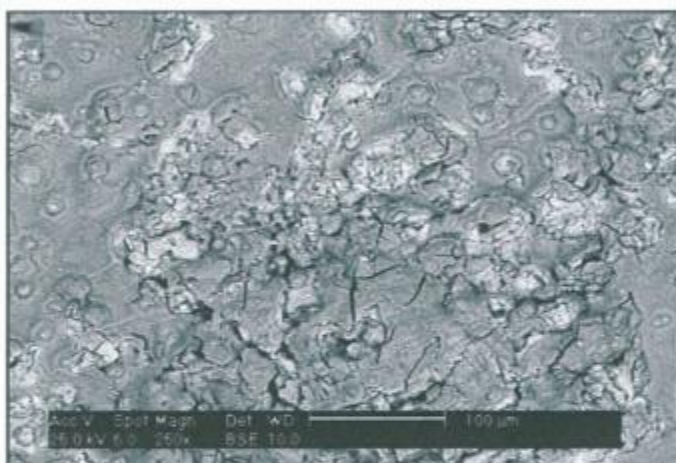
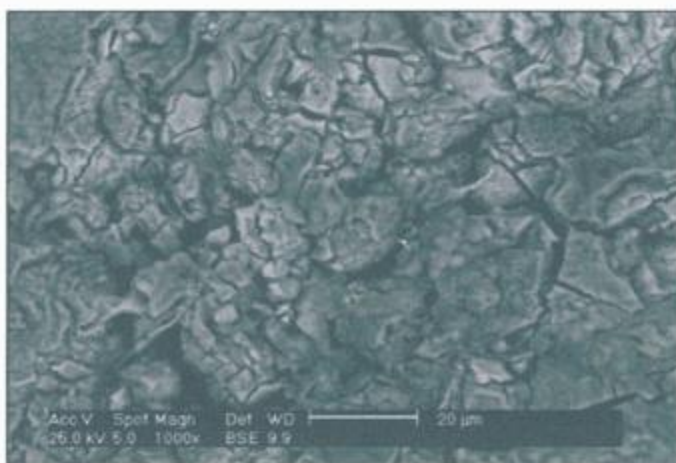


Figura 5 Micrografía electrónica de barrido (BSE) del óxido externo de la muestra rica en Fe oxidada por el periodo de 24 hs.



Posteriormente se eligieron dos zonas en la región observada en la Figura 5 y se le realizó a cada una de ellas un análisis cualitativo de la composición con las técnica EDS. El criterio utilizado para la selección de estas zonas se debe a las diferencias morfológicas y de contraste obtenido con la técnica BSE. La zona 1 es la que se muestra en la micrografía Figura 6, la cual presenta una superficie externa más rugosa que la de la zona 2 (Figura 7). Las micrografías de la Figura 6 y la Figura 7 se obtuvieron con SE.

Figura 6 Micrografía electrónica de barrido (SE) del óxido externo de la muestra rica en Fe oxidada por el período de 24 hs

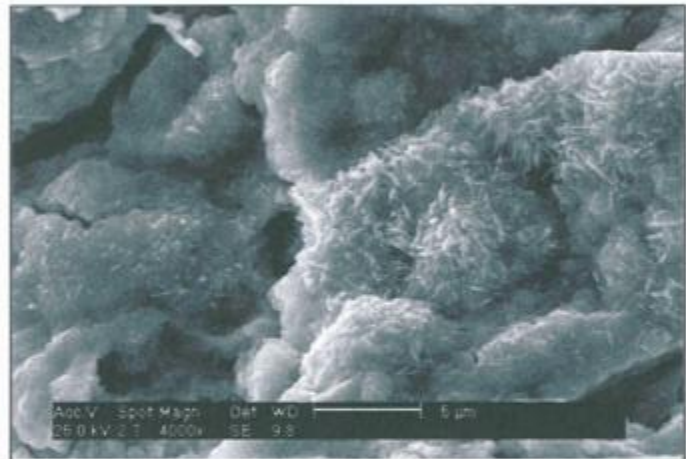
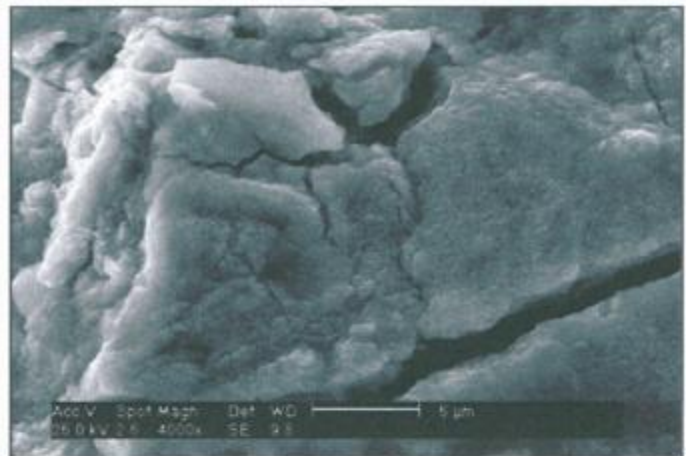


Figura 7 Micrografía electrónica de barrido (SE) del óxido externo de la muestra rica en Fe oxidada por el período de 24 hs.



El análisis cualitativo de estas dos zonas se muestra en la Figura 8. En los espectros superpuestos de estas dos zonas se han identificado los elementos O, Fe, Cr y Zr. El espectro lleno en rojo corresponde al óxido con superficie rugosa de la Figura 6 y el espectro en línea negra corresponde al óxido con superficie externa plana de la Figura 7. Como se puede observar el cambio en la morfología está asociado a un cambio de composición: en las zonas rugosas no se detecta Zr, pero sí se detecta en las zonas planas, los demás elementos son detectados con pequeñas variaciones.

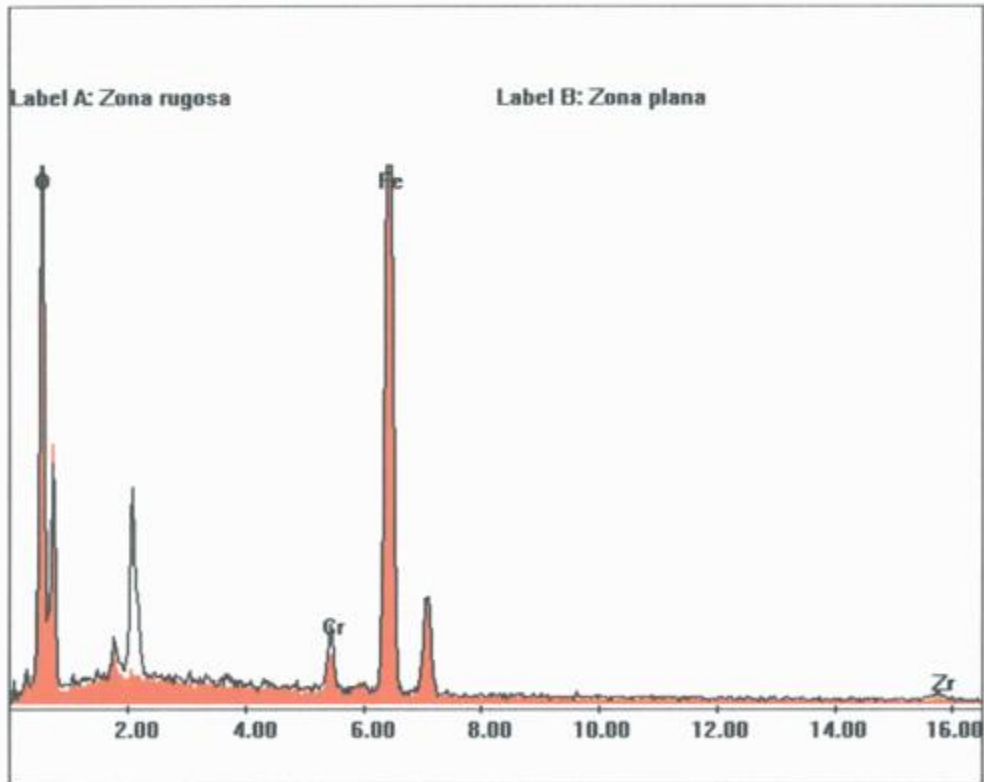


Figura 8 Superposición de espectros obtenidos por la técnica EDS, el espectro lleno corresponde a la zona rugosa y el espectro de línea a la zona plana

Antes de oxidar la muestra masiva por el periodo de 6 hs., se le pulió una de sus caras con papel abrasivo de Carburo de Silicio y a esta cara se le realizó un mapeo con la técnica EDS. Este mapeo es el que se observa en la Figura 9, donde se ve que existen zonas enriquecidas en Fe y Cr.

Podemos observar en la micrografía que la zona donde se produce claramente el enriquecimiento de Cr presenta una morfología diferente. Esta zona corresponde a una superficie más plana que la zona no enriquecida.

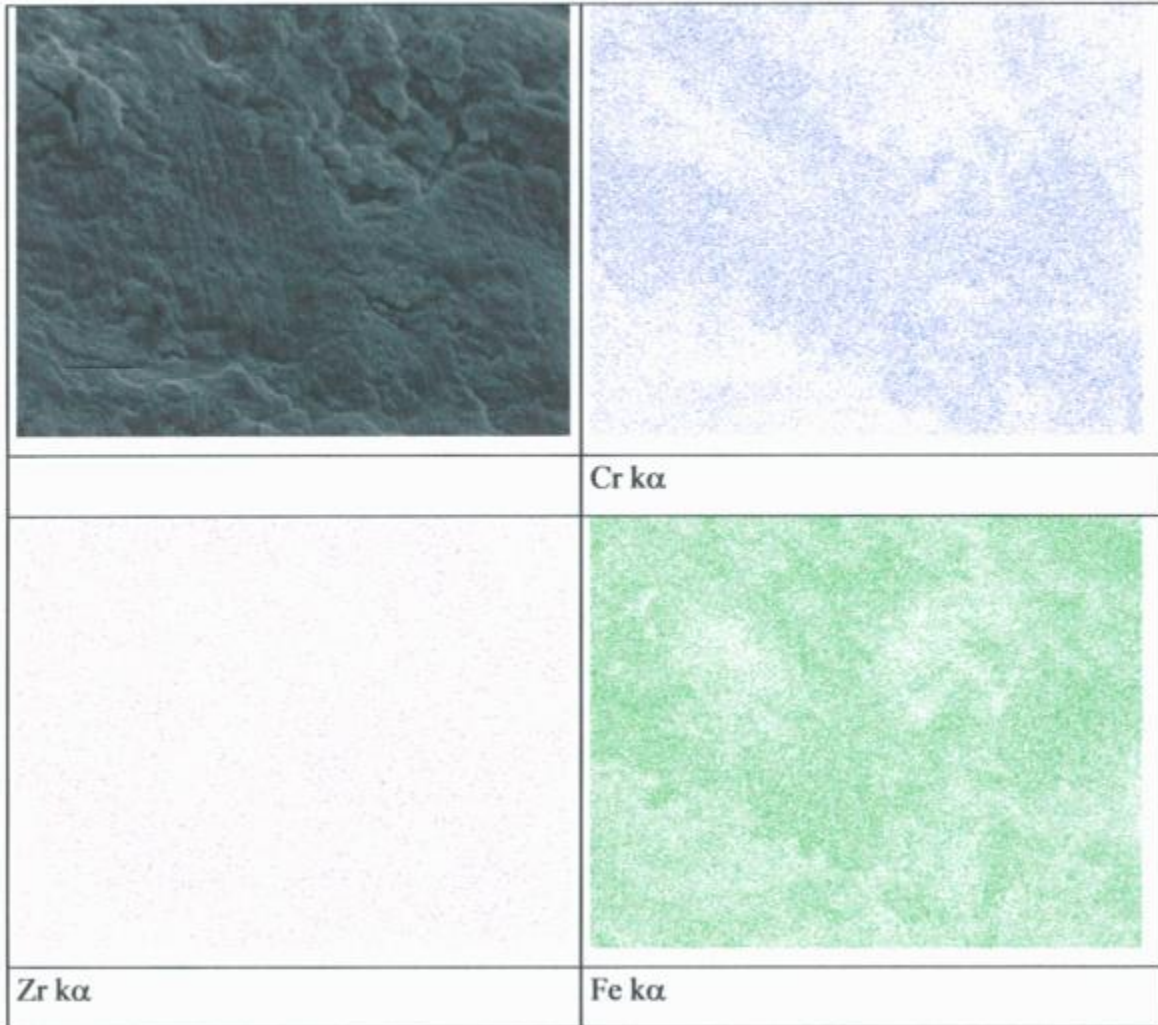


Figura 9 Mapeo del óxido exterior de una muestra masiva oxidada durante 6 hs en horno abierto a 650 °C. Escala 10 μm .

La Figura 10 corresponde a una micrografía electrónica de barrido (SE) de un corte transversal. Podemos distinguir en esta micrografía tres regiones: matriz – interfase - óxido y material de la inclusión. La Figura 11 corresponde a un corte similar al de la micrografía anterior pero aquí se observa el crecimiento del óxido en una fisura interna de la muestra, también se pueden observar tres regiones: matriz – interfase – óxido – fisura - óxido – interfase -matriz. En ambas micrografías tanto la matriz como el óxido presentan fisuras. Esto se debe a que la fase de Laves se caracteriza por su fragilidad. La interfaz óxido -matriz es ondulada. Debido a ello, el espesor del óxido fluctúa entre 30 μm y 80 μm .

Figura 10 Micrografía electrónica de barrido (SE) corte transversal de la muestra oxidada durante 24 hs. Escala 10 μm .

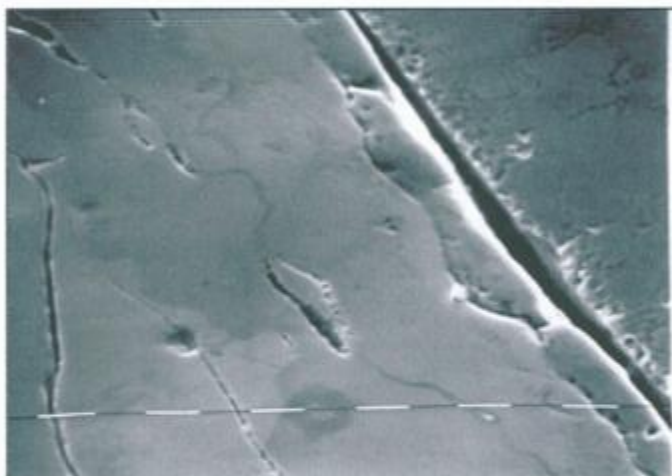
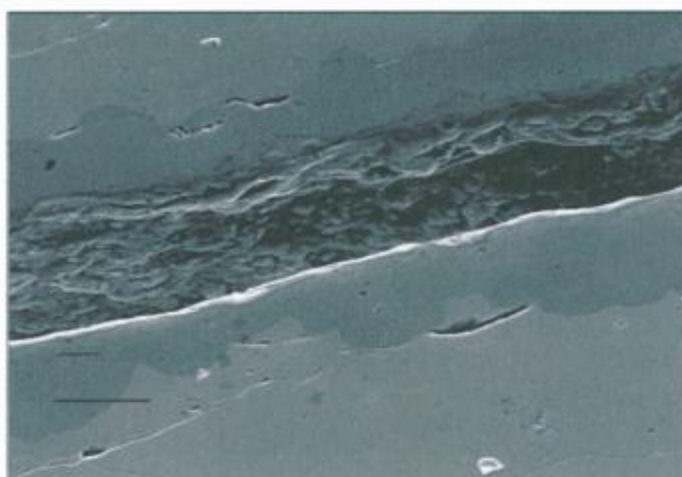


Figura 11 Micrografía electrónica de barrido (SE) corte transversal de una fisura de la muestra oxidada durante 24 hs. Escala 10 μm



Se realizó análisis cualitativo con la técnica EDS en diferentes puntos de la muestra. Estos puntos se eligieron en la matriz y en la zona oxidada. Como ejemplo se muestra en la Figura 12 la superposición de dos espectros, uno que corresponde a un punto en la zona oxidada (línea llena negra) y otra fuera de ella (línea roja). Se observa que se produce un cambio de composición entre la matriz y el óxido. El Fe detectado en la zona oxidada, al igual que el Cr, es menor que en la zona no oxidada, cosa que no ocurre con el Zr. También se detectó un cambio de composición dentro de la zona oxidada que se mostrará posteriormente con el microanálisis cuantitativo realizado con la microsonda electrónica.

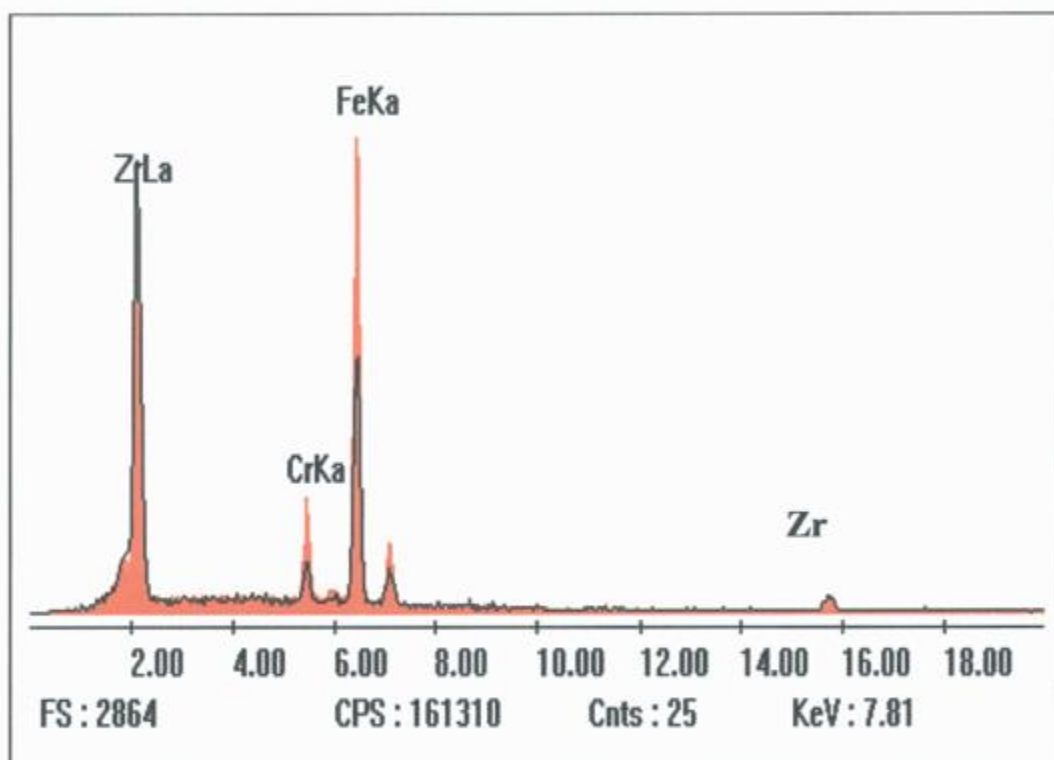


Figura 12 Se muestra la superposición de dos espectros la línea negra corresponde a un punto dentro del óxido y la línea llena roja corresponde a un punto tomado dentro de la matriz alejada de la interface matriz – óxido.

4.2.2 Técnica WDS

Se realizaron mediciones cuantitativas (WDS) en la microsonda electrónica para cuantificar los cambios de composición ya observados con EDS, que presenta la aleación durante el proceso de oxidación. Se procedió a realizar la medición de los cuatro elementos Zr, Cr, Fe y O. Para los elementos metálicos se utilizaron como patrones los correspondientes elementos de alta pureza y para el oxígeno se utilizó como patrón el dióxido de silicio (SiO_2).

En las Figura 13 y Figuras 14 se muestran perfiles cuantitativos de concentración, realizados en un corte transversal sobre una línea que nace en la interfaz exterior del óxido y cuyo último punto pertenece a la matriz. La Figura 13 corresponde a un perfil del óxido exterior de la muestra mientras que el de la Figura 14 corresponde al óxido que creció en una fisura interna. Las mediciones de los puntos se realizaron sobre ambas líneas, separados entre sí por una distancia de $1 \mu\text{m}$. En la Figura 13 se puede observar que en la superficie exterior las concentraciones de Zr y de Cr son menores que el 1% mientras que la

concentración de Fe es de aproximadamente un 33% y la de O un 66% que harían pensar que se trata de un óxido de Fe del tipo Fe_2O_3 . Este óxido se corresponde con las zonas rojizas que se observaron con la lupa metalográfica. En ambas Figura 13 y Figura 14, la concentración de Fe presenta máximos dentro de la zona oxidada. La concentración de estos máximos es superior al 15 % atómico respecto de la concentración promedio del Fe detectado en la zona oxidada; estos máximos corresponden a mínimos en la concentración de Zr y O. La posición de estos máximos en todos los perfiles medidos ocurría aproximadamente en la mitad del espesor de la capa de óxido.

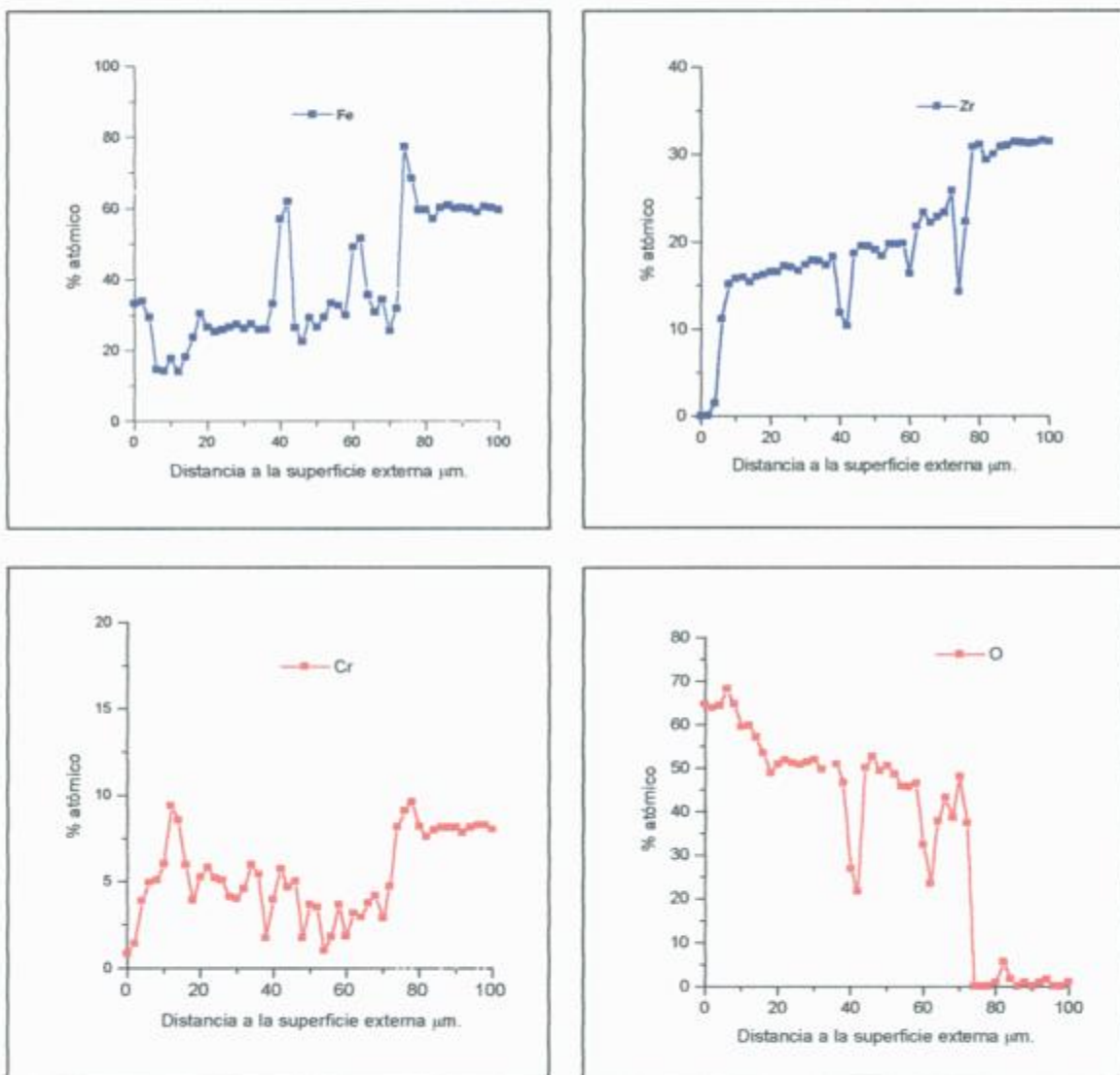


Figura 13 Perfil de concentraciones sobre una línea que comienza en la interfaz exterior de la muestra y termina en la matriz, atravesando la zona oxidada. Muestra oxidada 24 hs.

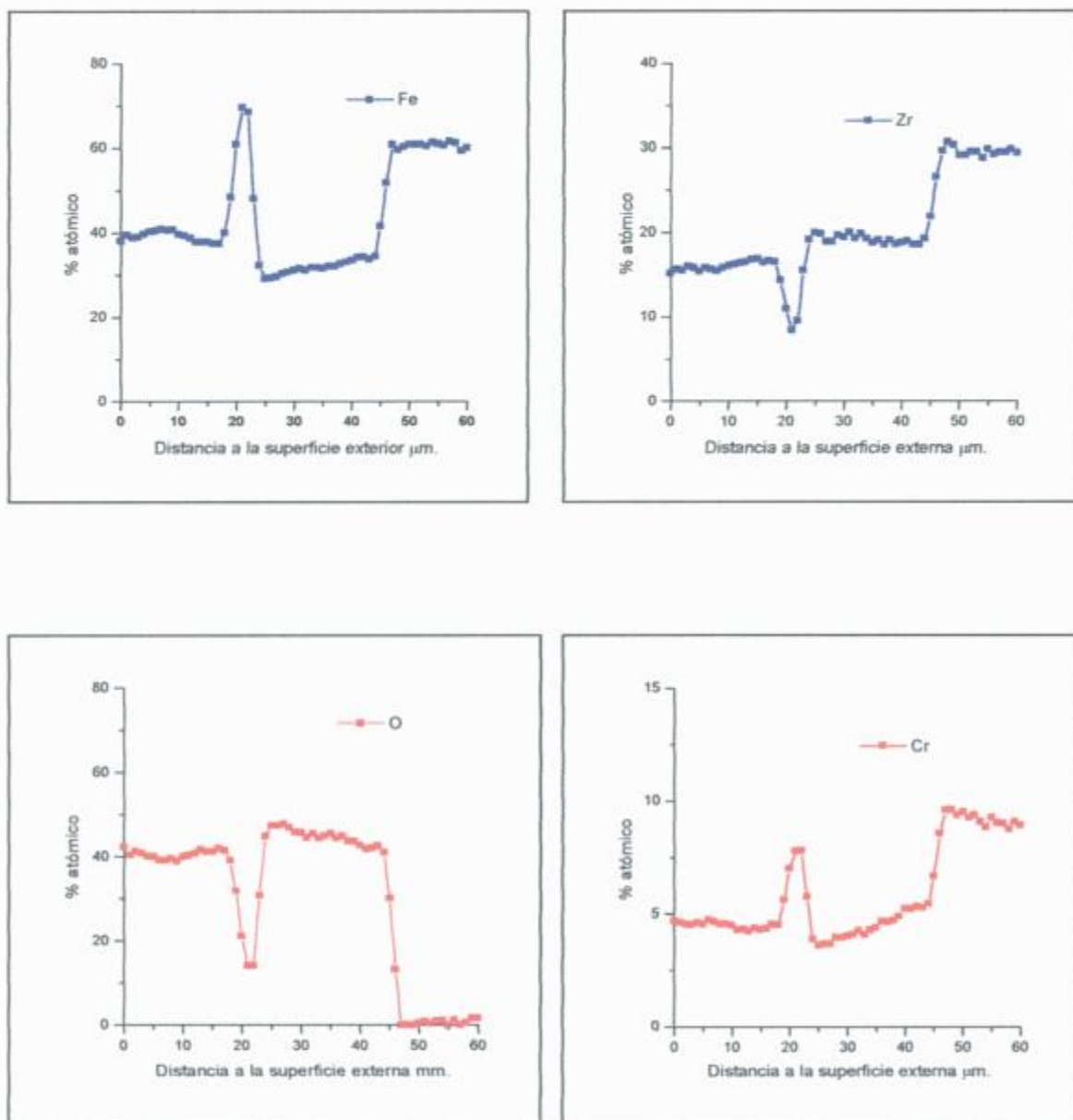


Figura 14 Perfil de concentraciones sobre una línea que comienza en la interfaz exterior de una fisura interior de la muestra y termina en la matriz, atravesando la zona oxidada. Muestra oxidada 24 hs.

4.2.3 Difracción de Rayos X

Para determinar las fases presentes en el óxido se utiliza la técnica de difracción de Rayos X. Debido a la dificultad que presentaba obtener gran cantidad de polvo oxidado por limado de la muestra masiva se decidió oxidar polvo obtenido de la muestra as-cast. El tratamiento térmico de oxidación fue realizado a 650 °C por un periodo de 7 minutos. En la Figura 15 se muestra el difractograma experimental y su ajuste utilizando el método Rietveld. El

espectro experimental fue ajustado con las siguientes fases: fase de Laves cúbica original, Circonia monoclinica, Circonia tetragonal, Fase cúbica I con parámetro de red que podría corresponder tanto al Fe como al Cr y, como última fase identificada, un óxido del tipo M_2O_3 que podría tratarse de un óxido del tipo Fe_2O_3 , Cr_2O_3 o $(Cr,Fe)_2O_3$. Para determinar si la fase cúbica I corresponde al Fe o al Cr, se estimó el porcentaje en peso de esta fase obtenida en el ajuste y se la comparó con los valores en peso del Fe y Cr en la fase original. De este análisis resultó que el porcentaje de fase cúbica I en el polvo oxidado es superior al porcentaje de Cr en la fase original y por lo tanto se puede afirmar que parte de esta fase cúbica I corresponde a Fe precipitado, pero no podemos descartar que en esta fase cúbica haya Cr precipitado.

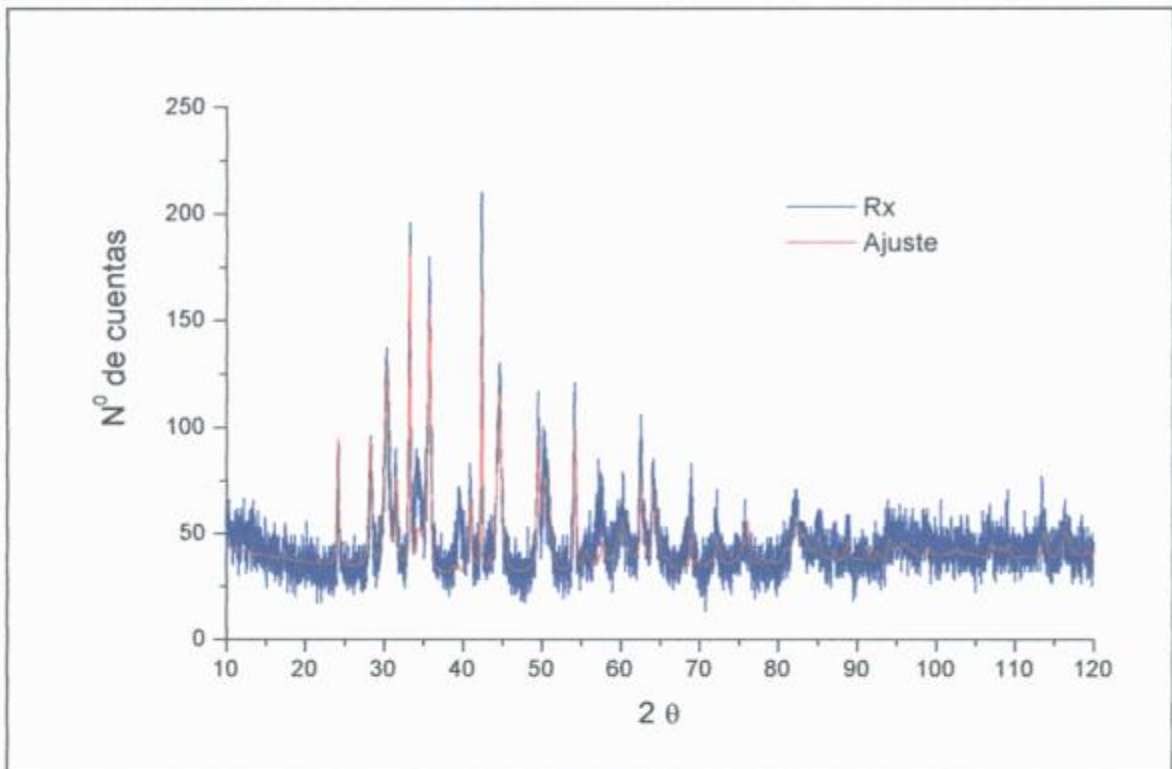


Figura 15 Diffractograma experimental y el ajuste del polvo oxidado

Si comparamos los parámetros de red de la fase M_2O_3 con las de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ó $(Cr, Fe)_2O_3$, podemos decir que el óxido es principalmente de Fe_2O_3 pero no podríamos descartar la presencia de los otros óxidos con la misma estructura. En el ajuste se puede

determinar la fracción en volumen de las distintas fases existentes pero solamente las que tienen algún Fe en su composición. Con esta técnica se caracterizó el polvo oxidado durante 7 minutos, para corroborar la existencia de Fe- α precipitado y de Fe_2O_3 . El espectro de la Figura 16 fue obtenido por geometría de transmisión con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh a temperatura ambiente. El ajuste se realizó por cuadrados mínimos; las curvas que se utilizan en el ajuste son Lorenzianas. El ajuste de la curva experimental se realizó utilizando tres fases: la fase de Laves original cuyos parámetros son coincidentes con los de las referencias^{4,5,6}, dos sextetos que corresponden al $\alpha\text{-Fe}$ ⁷ y al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{8,9}. En ambos sextetos que corresponden a la fase de Laves y al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se produjo un cambio en la distribución del campo H, pensando que esto se debe a que en la fase de Laves original se introdujo O y en la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ átomos de Fe fueron sustituidos por Cr. Para el caso del $\alpha\text{-Fe}$ se produjo un ensanchamiento de los picos que se atribuye a que átomos de Fe fueron sustituidos por Cr.

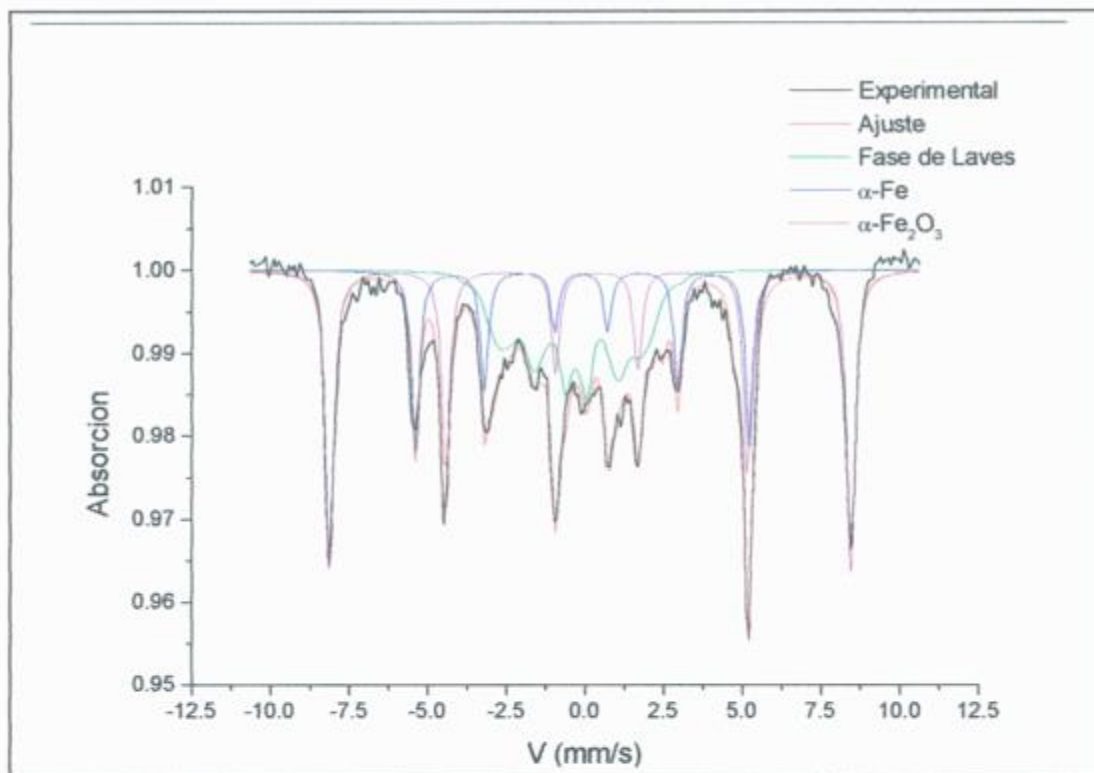


Figura 16 Espectro Mössbauer realizado a temperatura ambiente del polvo oxidado por 7 minutos y su ajuste.

observar que el pico que está en 39° no se puede ajustar. Este se debe a que este pico corresponde al pegamento utilizado para realizar el estudio de Rayos X.

En la tabla se muestran las fases experimentales, los parámetros de red obtenidos experimentalmente, las fases propuestas y los parámetros de dichas fases obtenidos de las fichas cristalograficas.

Tabla: 1: Fases experimentales, parámetros de red obtenidos por el método Rietveld y las fases propuestas con los correspondientes parámetros de red obtenidos de las fichas cristalograficas.

Fases experimentales	Parámetros de red obtenidos	Fases propuestas	Parámetros de red de bibliografía
Cúbica I	$a = 2.868 \pm 0.006 \text{ \AA}$	Fe- α	$a = 2.8665 \text{ \AA}$
M ₂ O ₃	$a = 5.028 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 13.70 \pm 0.02 \text{ \AA}$	Fe ₂ O ₃	$a = 5.02484 \text{ \AA}$ $c = 13.716 \text{ \AA}$
		Cr ₂ O ₃	$a = 4.9507 \text{ \AA}$ $c = 13.5656 \text{ \AA}$
		(Cr, Fe) ₂ O ₃	Los parámetros fluctúan según la composición entre los valores de los dos óxidos anteriores ³
C15	$a = 7.079 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$a = 7.085 \text{ \AA}$
Monoclínica	$a = 5.142 \pm 0.005 \text{ \AA}$	Circonia monoclínica	$a = 5.141 \text{ \AA}$
	$b = 5.179 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$b = 5.205 \text{ \AA}$
	$c = 5.299 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$c = 5.312 \text{ \AA}$
Tetragonal	$a = 3.583 \pm 0.002 \text{ \AA}$	Circonia tetragonal	$a = 3.6055 \text{ \AA}$
	$c = 5.169 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$c = 5.179 \text{ \AA}$

4.2.4 Espectroscopía Mössbauer

Con el objeto de corroborar la presencia de Fe- α precipitado, luego del proceso de oxidación y de identificar los óxidos de Fe se decidió caracterizar las muestras utilizando la técnica de Mössbauer. Con espectroscopía Mössbauer se pueden estudiar conglomerados muy pequeños (nanoscópicos), tales como átomos individuales o aglomerados, dando información sobre el estado químico de los átomos de Fe presentes. También permite

En la Tabla 2 figuran las fases identificadas en la primera columna, los parámetros obtenidos con el método Rietveld del ajuste realizado al espectro de Rayos X en la segunda columna, las fases propuestas por el análisis de Rayos X tercera columna, los parámetros Mössbauer con que se realizó el ajuste del espectro experimental (los valores de QS e IS están en mm/s y H en Tesla T) en la cuarta columna y las fases asignadas según el análisis de ambos métodos.

Tabla 2: Fases identificadas, parámetros de red obtenidos con el método de Rietveld, fases propuestas por Rayos X, parámetros Mössbauer y fases asignadas para la muestra rica en Fe.

Rayos X			Espectroscopia Mössbauer	
Fases identificadas	Parámetros de red	Fases propuestas	Parametros Mössbauer	Fase asignada
Cúbica I	a = 2.868 +/- 0.006 Å	α -Fe α -Cr	H _m = 33 QS = 0.0 IS = 0.0	α -Fe
M ₂ O ₃	a = 5.028 +/- 0.006 Å c = 13.70 +/- 0.02 Å	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ (Fe, Cr) ₂ O ₃	H _m = 51.3 QS = -0.19 IS = 0.35	α -Fe ₂ O ₃
C15	a = 7.079 +/- 0.005 Å	C15	H _m = 15 QS = -0.0 IS = -0.21	C15
Monoclínica	a = 5.142 +/- 0.005 Å b = 5.195 +/- 0.005 Å c = 5.299 +/- 0.005 Å	Monoclínica ZrO ₂	-----	-----
Tetragonal	a = 3.589 +/- 0.002 Å c = 5.178 +/- 0.005 Å	Tetragonal ZrO ₂	-----	-----

4.2 Discusión de Resultados y Conclusiones

Lo que podemos resumir de la caracterización del proceso de oxidación de la fase de Laves Zr₃₃(Cr_{0.15} Fe_{0.85})₆₇ en horno abierto es:

Microscopía Óptica y Electrónica de barrido.

El óxido externo presenta:

- Fisuras
- Diferentes morfologías, que se corresponden a cambios en la composición.
- Coloración del óxido: zonas negras y zonas rojizas.

Microanálisis dispersivo en longitud de onda.

En los perfiles realizados sobre una línea dentro la zona oxidada en distintos cortes transversales se observó:

- Máximos en la concentración de Fe aproximadamente a la mitad del espesor de la capa de óxido. Estos máximos corresponden a mínimos en la concentración de O₂ y Zr.
- Las concentraciones de Fe y O en ciertas regiones de la superficie son las de un óxido del tipo Fe₂O₃ que se corresponde con las regiones rojizas observadas por microscopía óptica.

Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer

El óxido está compuesto por las siguientes fases:

- α -Fe
- α -Fe₂O₃
- Circonia monoclinica
- Circonia tetragonal
- Fase de Laves Zr₃₃(Cr_{0.15} Fe_{0.85})₆₇

Como se ha expuesto, el óxido de la aleación está formado por *t*ZrO₂ y *m*ZrO₂. Estas fases ya fueron reportadas por Peucher y col^{10,11} cuando estudiaron la oxidación de los precipitados del Zr-4 en vapor de agua.

La *m*ZrO₂ es la fase estable para temperaturas inferiores a 1170°C. Se produce la estabilización de la *t* ZrO₂ por el campo de tensiones que se genera y por la presencia de los aleantes según^{12,13,14,15}.

Las fases presentes en relación con el Fe son α -Fe precipitado y α -Fe₂O₃. La fase de α -Fe precipitado ya ha sido publicada por Peucher y col^{10,11}, Iltis y col¹⁶ y Garzarolli y col¹⁷ cuando estudiaron la oxidación de los precipitados de Zr-4 luego de un proceso de oxidación en vapor de agua utilizando técnica de microscopía electrónica de transmisión. También el α -Fe precipitado fue reportado en el estudio realizado por Hatano y Sugisaki¹⁸

cuando estudiaron el proceso de oxidación en vapor de agua a 400 °C de los precipitados presentes en Zr-4 utilizando técnicas de microanálisis Auger y por último el α -Fe precipitado fue reportado por Bozzano¹⁹ cuando estudió la oxidación en horno abierto de la aleación $Zr_{33}(Cr_{0.15} Fe_{0.85})_{67}$.

La fase Fe_2O_3 fue reportada en el estudio de Hatano y Sugisaki¹⁸

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, puede afirmarse que tanto el proceso de precipitación del Fe como el de oxidación se produce según los mecanismos propuestos por Hatano y Sugisaki¹⁸ y Bozzano¹⁹: La oxidación comienza por el Zr y se forma $tZrO_2$ que posteriormente evoluciona a $mZrO_2$. Debido a la baja solubilidad de Fe en la circonia se produce la segregación y posterior migración a la superficie de acuerdo a lo propuesto por Hatano y Sugisaki¹⁸ y es allí donde se produce la oxidación del mismo. Esto estaría de acuerdo con el hecho que tanto por microscopía óptica como por microanálisis (WDS) se observó en la superficie Fe_2O_3 . El Fe segregado que no alcanza la superficie y mientras que el potencial de oxígeno no alcanza para oxidarlo se produciría la precipitación del α -Fe.

Referencias

-
- ¹ L. Lutterotti y P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* 25 (1992)459.
 - ² Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. P. Villars and L. D. Calvert, 2nd Edition (1991)
 - ³ Di Cerbo R. K. Y Seybolt *completar*(1959)430.
 - ⁴ J. A. H. Coaquira, H. R. Rechenberg and J. Mestnik Filho, *Hyp. Interaction C3* (198) 301.
 - ⁵ J. A. Sawicki, *Journal of Nuclear Materials* 228 (1996) 238.
 - ⁶ F. Labenski de Kanter F., C. Saragovi, M. Granovski y D. Arias in *Applications of Mössbauer Effect*, eds E. Baggio-Saitovich, E. Galvao da Silva and H. R. Rechenberg, World Scientific, Singapore, 1992, p. 246. (1998)247.
 - ⁷ MEDC Information Service and Activities report 1990, University of North Carolina, Ashville, North Carolina.
 - ⁸ R. M. Cornell & U. Schwertmann in: *The iron oxides*, Chap. 7 ed R. M. Cornell & U. Schwertmann, VCH Germany, 1996, p149.
 - ⁹ L. H. Bowen, E. De Grave and R. E. Vanderverghe in : *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, Chap. 4 eds. G. J. Long and F. Grandjean, Plenum Press, New York, 1993, p. 132.
 - ¹⁰ Peucher D., Lefevre F., Motta A. T. y Lemaingan C., *J. Nuclear Materials* 189(1992)318.
 - ¹¹ Peucher D., Lefevre F., Motta A. T. Lemaingan C. Y Charquet D. *Zirconium in the Nuclear Industry Tenth International Symposium* p.687 (1994) Philadelphia, EEUU.
 - ¹² Roy C., y David G., *J. Nucl. Mater.* 37 (1970) 71.
 - ¹³ David G. Geshier R. y Roy C. *J. Nucl. Mater.* 38 (1971) 329.
 - ¹⁴ Godlewski, *Proc 10 th Int. Symp. On Zirconium in Nuclear Industry*, ASTM-STP 1245 (1993) 663.

-
- ¹⁵ Blesa M. A. Moroto A. J. G., Passaggio S. I., Figliola N. E. y Rigotti, J. Mater. Sci. 20 (1985) 4601.
- ¹⁶ Iltis X., Lefevre F., Lemagnian C., J. Nucl. Materials 224(1985)109
- ¹⁷ Garzarolli F. Seidel H. Tricot R. Y Gross J. G., Zirconium in the nuclear industry 9th International Symposium p.395, 5-8 November 1990, Kobe, Japan.
- ¹⁸ Hatano Y. y Sugisaki M., J. Nucl. Science and Tecnology, Vol. 34 N° 3 (1997)264.
- ¹⁹ Bozzano P.B. Análisis microestructural de óxidos de aleaciones de Circonio. Tesis doctoral presentada en la UNSM(1998).

5 Oxidación de la fase de Laves $Zr_{33}(Cr_{0.95}Fe_{0.05})_{67}$ en horno abierto

Al igual que la probeta rica en Fe, se caracterizó esta aleación por diferentes técnicas antes y después del proceso de oxidación.

Resultados

5.1 Caracterización de la aleación fundida

Para identificar la fase presente en la aleación fundida se utilizó la técnica de difracción de Rayos X. En la Figura 1 se muestra el difractograma del polvo de la aleación, al igual que el ajuste realizado por el método Rietveld. El eje de la abscisa corresponde a la posición angular 2θ y el eje de las ordenadas a la intensidad. La estructura identificada es hexagonal hP12 (C14) que corresponde a la fase de alta temperatura de esta aleación. Los parámetros de red que corresponde a esta aleación según las Tablas Cristalográficas son $a = 5.1092 \text{ \AA}$ y $c = 8.3187 \text{ \AA}$, los que se obtuvieron por medio del ajuste son $a = (5.1012 \pm 0.004) \text{ \AA}$ y $c = (8.3210 \pm 0.0004) \text{ \AA}$. Esta estructura corresponde a la fase estable de alta temperatura, tal como se puede observar en el diagrama pseudobinario (Cap. 2 pag. 16). Se retuvo esta fase de alta temperatura debido al enfriamiento rápido de la aleación. Para obtener la estructura deseada cF24 (C15) se le realizó un normalizado a 1150° C por el período de 11 días en atmósfera de Ar.

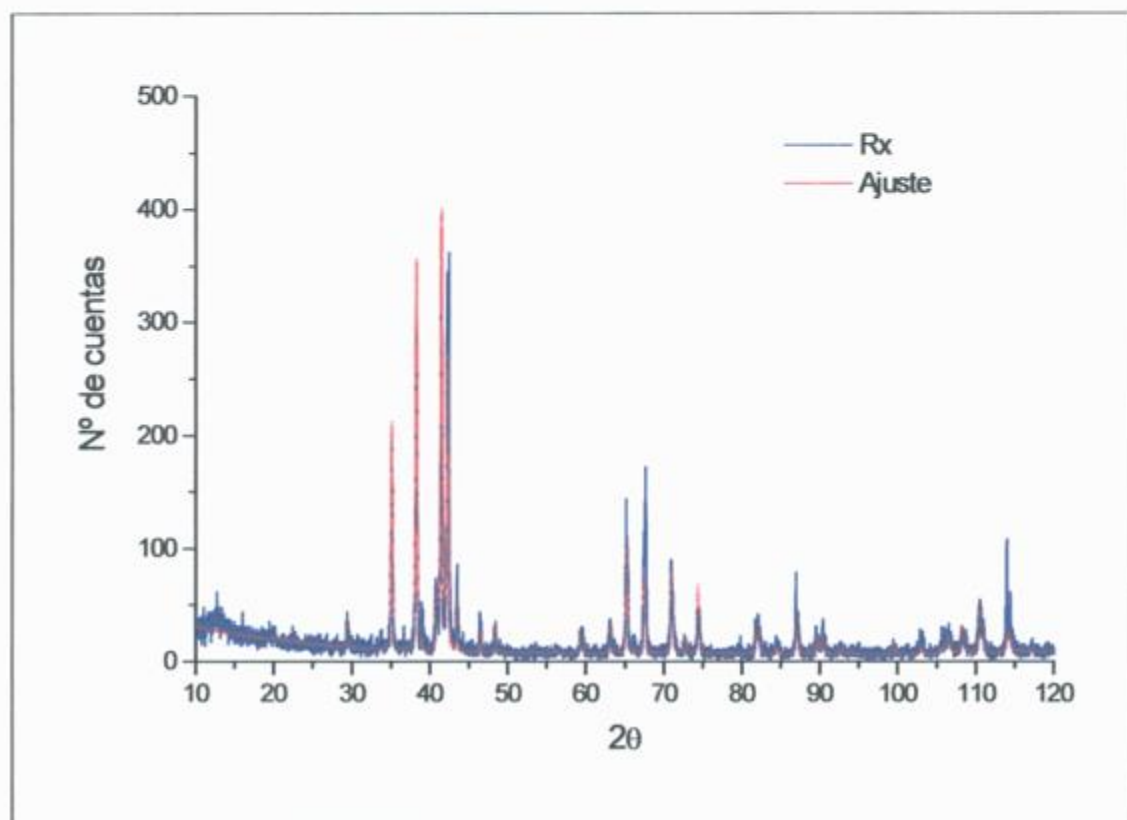


Figura 1 Difractograma de la aleación as-cast de polvo, el espectro experimental en línea azul y el ajuste realizado con el método de Rietveld, en línea roja.

Finalizado el normalizado se caracterizó nuevamente la muestra con la técnica de Rayos X. En la Figura 2 se puede ver el espectro de Rayos X y el ajuste correspondiente. El ajuste se realizó con una fase de Laves cúbica cuya estructura corresponde a una cF24 (C15). El parámetro de red teórico que se extrajo de las Tablas Cristalográficas es $a = 7.19 \text{ \AA}$, mientras que el parámetro de red experimental obtenido con el ajuste es $a = 7.2002 \pm 0.002 \text{ \AA}$. Como la única estructura que se identificó por medio de Rayos X corresponde a la Fase de Laves C15 se continuó con la siguiente etapa experimental con la oxidación en horno abierto a 650° C .

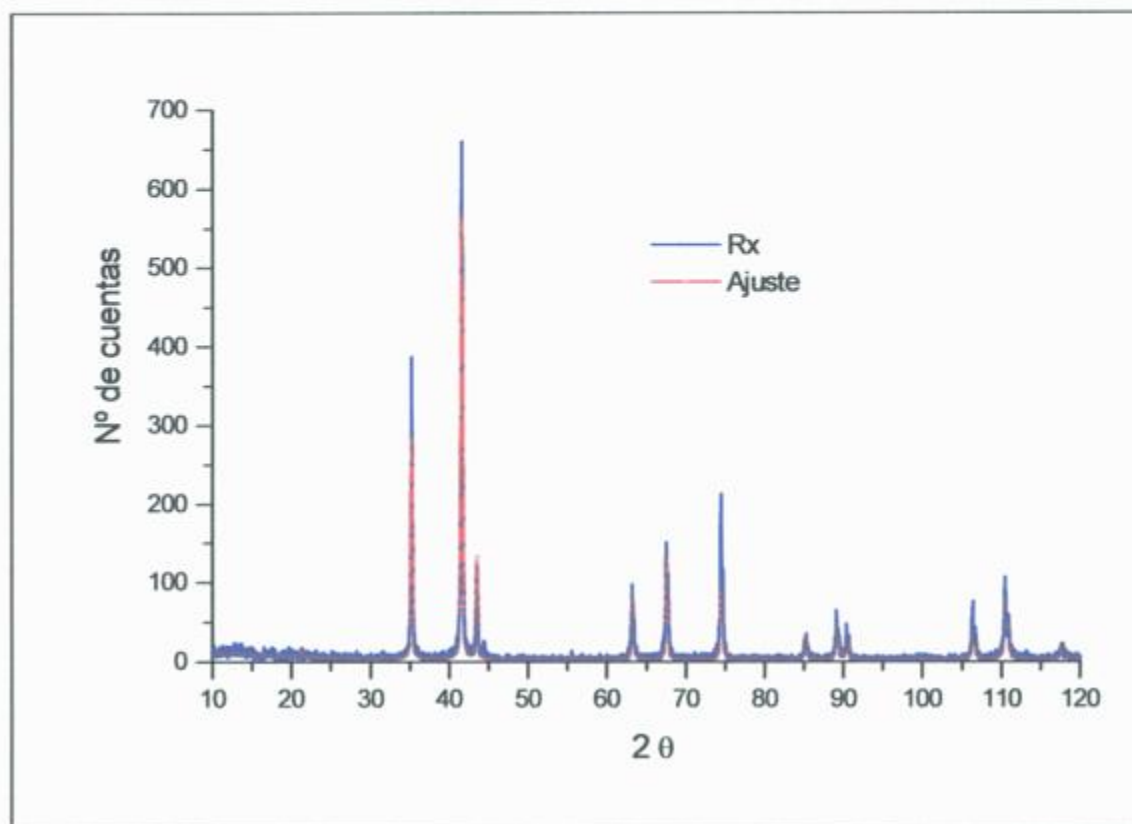


Figura 2 Difractograma de difracción de Rayos X de polvo de la aleación después del normalizado, la línea azul corresponde al espectro experimental y la línea roja es el ajuste realizado con el método de Rietveld.

5.2 Caracterización de $Zr_{33}(Cr_{0.95}Fe_{0.05})_{67}$ oxidado

Antes de oxidar las muestras masivas y el polvo se pesaron con la balanza electrónica Metler AE240, teniendo como resultado que la muestra masiva oxidada 24 hs. incorporo un 12.64 % en peso de oxígeno, la muestra masiva oxidada por 6 hs. incorporó un 2.1%, mientras que el polvo incorporó un 15.89% en peso de oxígeno.

5.2.1 Observaciones por microscopía óptica y electrónica de barrido

Al retirar la probeta masiva del horno, donde estuvo durante 24 hs. a 650 °C, ésta se fragmento en muchas partes y parte se pulverizó. Utilizando la lupa metalográfica se observó que el polvo, al igual que los pequeños fragmentos, estaban recubiertos por un óxido negro y

presentaban fisuras. La Figura 3 es una micrografía obtenida con el SEM de uno de los fragmentos a distintas magnificaciones donde observamos que las fracturas presentes son del tipo frágil, como corresponde a este tipo de estructura.

Debido a este inconveniente se decidió por lo tanto caracterizar esta muestra con difracción de Rayos X de polvo, y uno de estos fragmentos se incluyó para hacer un estudio cuantitativo de composición.

Figura 3a Micrografía electrónica de barrido de la muestra oxidada 24 hs. , superficie exterior del óxido. Escala 20 μ m

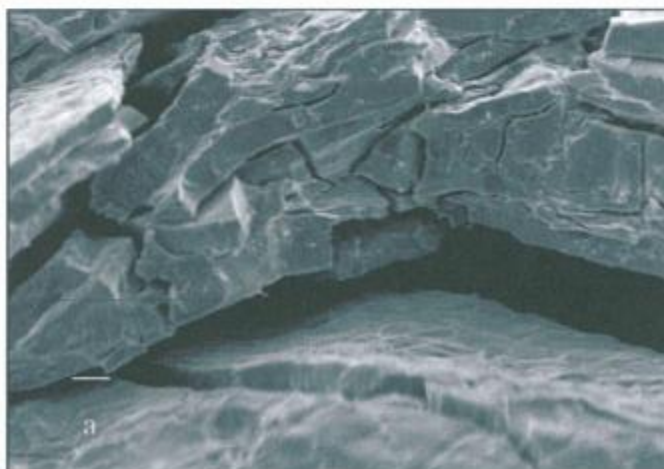
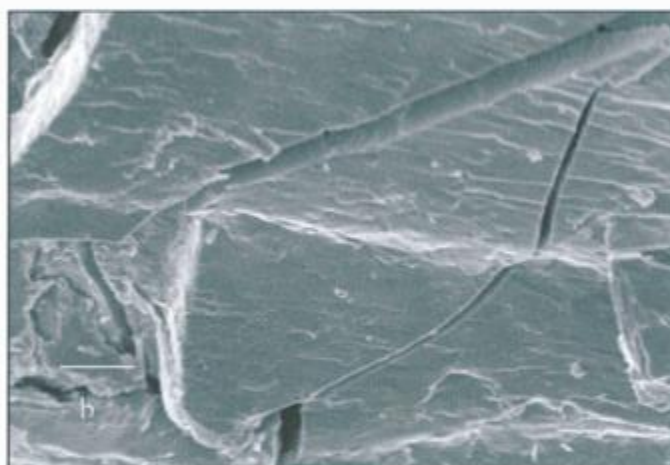


Figura 3b. Micrografía electrónica de barrido de la muestra oxidada 24 hs. , superficie exterior del óxido. Escala 10 μ m.



En la Figura 4a y Figura 4b se muestra un corte transversal de la muestra oxidada por 24 hs. estas micrografías fueron obtenidas con el SEM. Podemos observar en ella el óxido y la interfase matriz-óxido. Tanto la matriz como el óxido presentan gran cantidad de fisuras y la interfase, como en el caso del Fe es también ondulada.

Figura 4a Micrografía electrónica de barrido corte transversal de la muestra oxidada durante 24 hs. Escala 20 μ m.

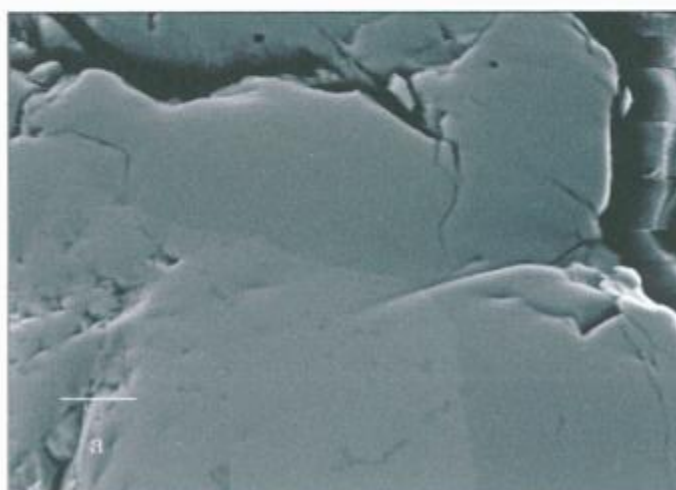
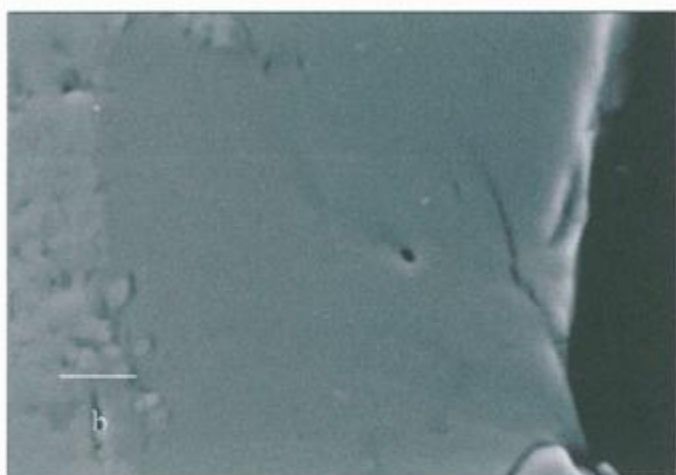


Figura 4b Micrografía electrónica de barrido corte transversal de la muestra oxidada durante 24 hs. Escala 10 μ m.



En la Figura 5a y Figura 5b observamos un corte transversal de la muestra masiva oxidada. Las zonas oscuras corresponden a la zona oxidada, en la matriz la zona oscura corresponden a zonas oxidadas donde el frente de oxidación avanzó por otra cara de la muestra.

Figura 5a. Micrografía electrónica de barrido corte transversal de la muestra oxidada durante 6 hs. Escala 10 μ m.

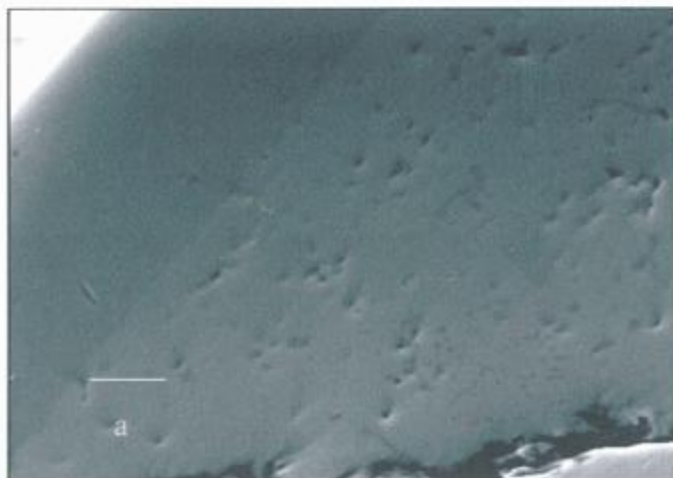
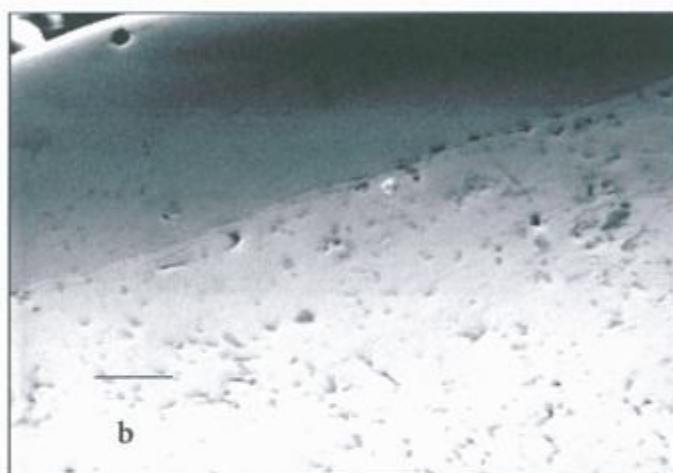


Figura 5b. Micrografía electrónica de barrido corte transversal de la muestra oxidada durante 6 hs. Escala 10 μ m.



En la micrografía de la Figura 6 se observa el aspecto que presenta la superficie exterior del óxido, que presenta zonas planas y zonas con cierta rugosidad.

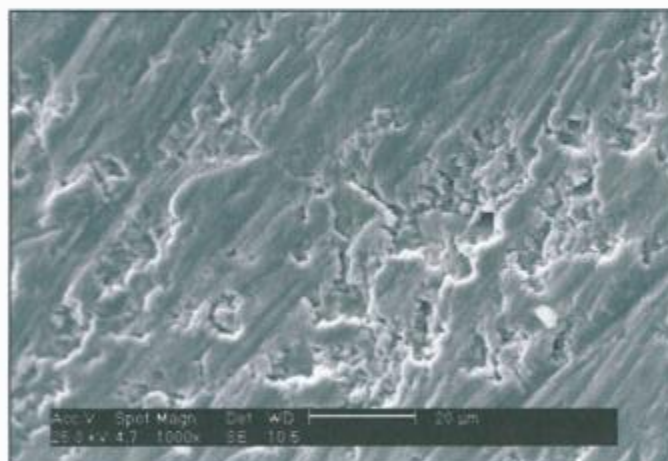


Figura 6 Óxido exterior de la muestra oxidada por el periodo de 6 hs. Obtenida con electrones secundarios SE.

La Figura 7 es una micrografía obtenida con electrones retrodifundidos. Esta región corresponde a la misma exhibida en la micrografía de la Figura 6, donde diferentes contrastes corresponden a diferentes composiciones.

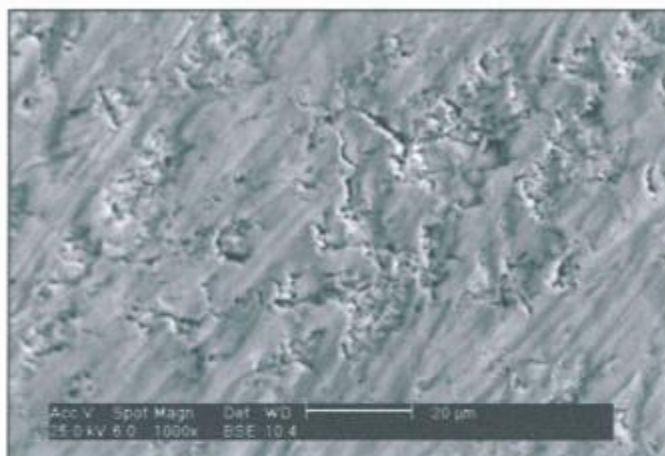


Figura 7 Óxido exterior de la muestra oxidada por el periodo de 6 hs. Obtenida con electrones retrodifundidos (BSE).

Para estudiar si existían cambios de composición en la superficie externa del óxido se han realizado mapeos de ella. En la Figura 8 se puede observar un mapeo del óxido exterior con la

técnica EDS de la probeta oxidada por 6 hs., esta región es la misma mostrada en la Figura 7.

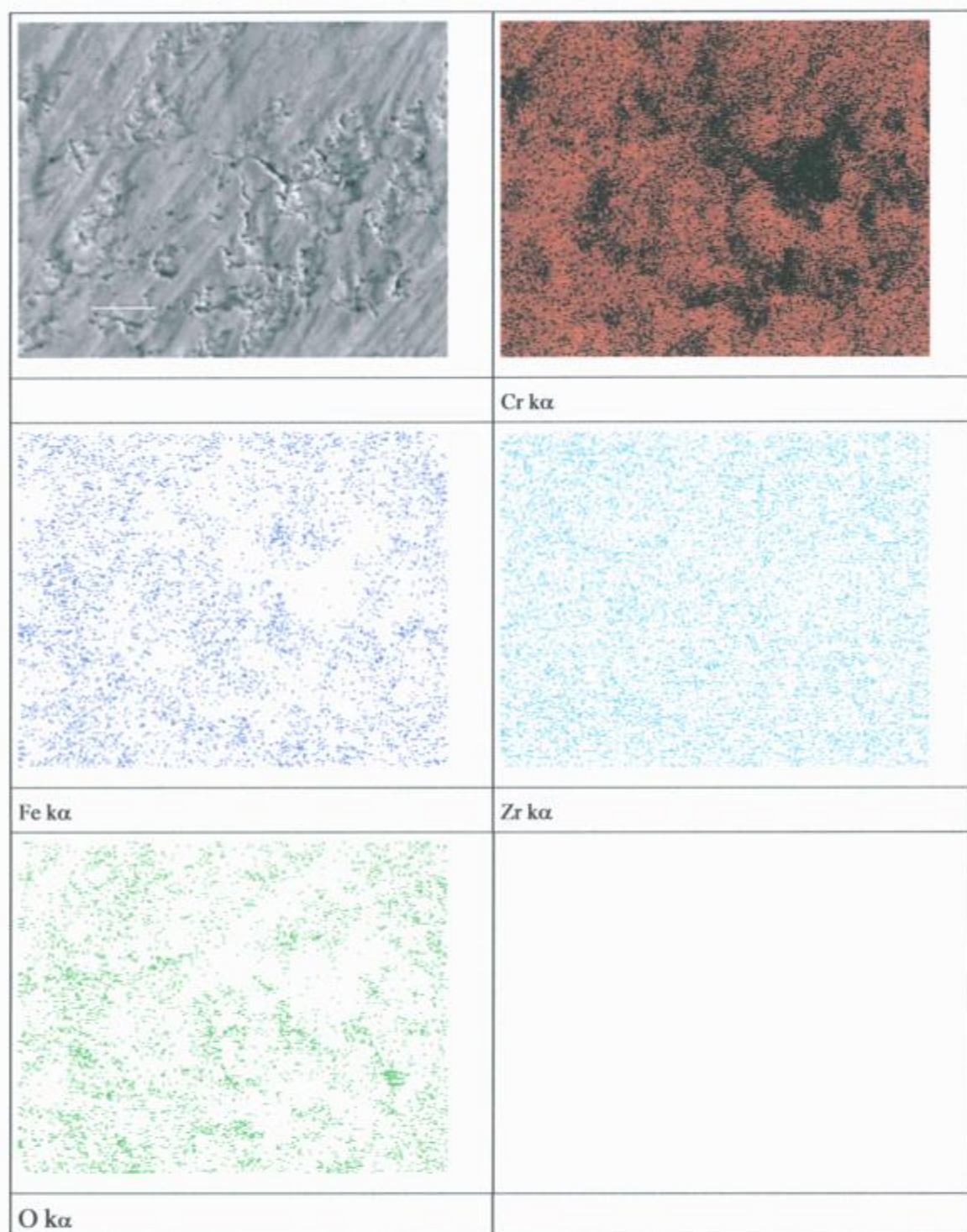


Figura 8 Mapeo de la superficie externa de la muestra oxidada 6 hs. Escala 10 μ m

En este mapeo se puede observar que la zona mas rugosa se produce una variación significativa de la concentración del Fe, O y Cr con respecto a la zona mas lisa, mientras que la concentración de Zr se mantiene bastante uniforme en toda la superficie externa.

5.2.4 *Técnica de WDS*

Se realizaron mediciones cuantitativas (WDS) en la microsonda electrónica para establecer los cambios de composición que presenta la aleación durante el proceso de oxidación.

En la Figura 9 y Figura 10 se muestran los perfiles de concentración cuantitativo realizado sobre una línea que nace en la interfaz exterior del óxido y su último punto pertenece a la matriz. Estos se tomaron como ejemplo de los distintos perfiles obtenidos al hacer distintos barridos en distintas líneas. Los perfiles de la Figura 9 corresponden a una muestra masiva oxidada por el período de 6 hs, mientras que los de la Figura 10 corresponden a la muestra oxidada por 24 hs. Las mediciones de los puntos se realizaron sobre ambas líneas, separados por una distancia 1 μm . Como podemos observar en ninguna de las dos muestras se produce un máximo en la concentración de Fe como se producía en la muestra rica en Fe.

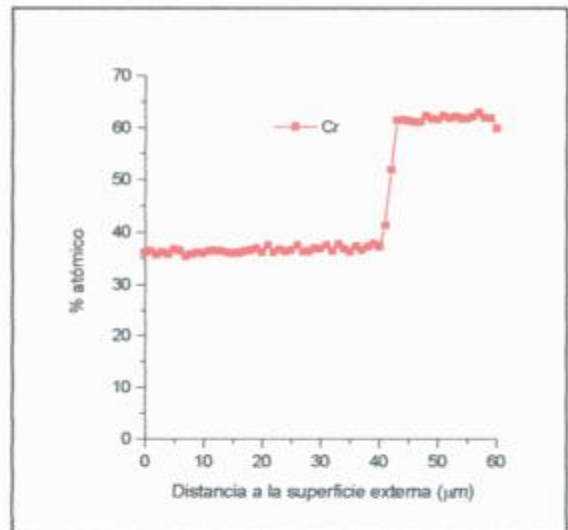
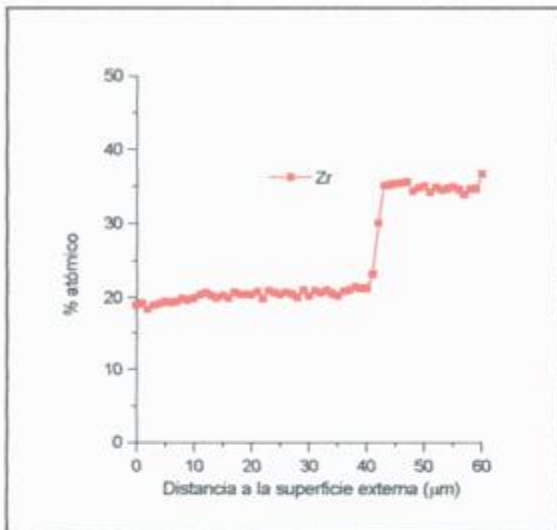
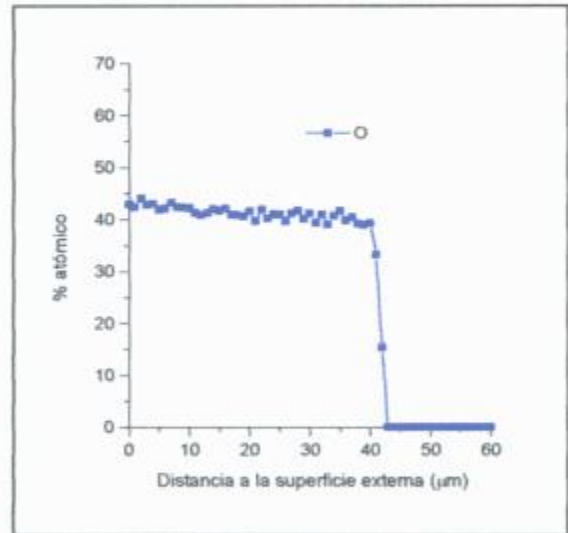
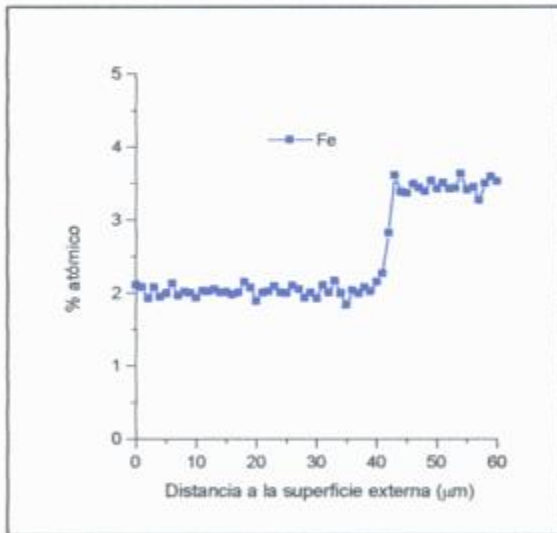


Figura 9 Perfil de concentraciones sobre una línea que comienza en la interfaz exterior de la muestra y termina en la matriz, atravesando la zona oxidada. Muestra oxidada por el periodo de 6 hs.

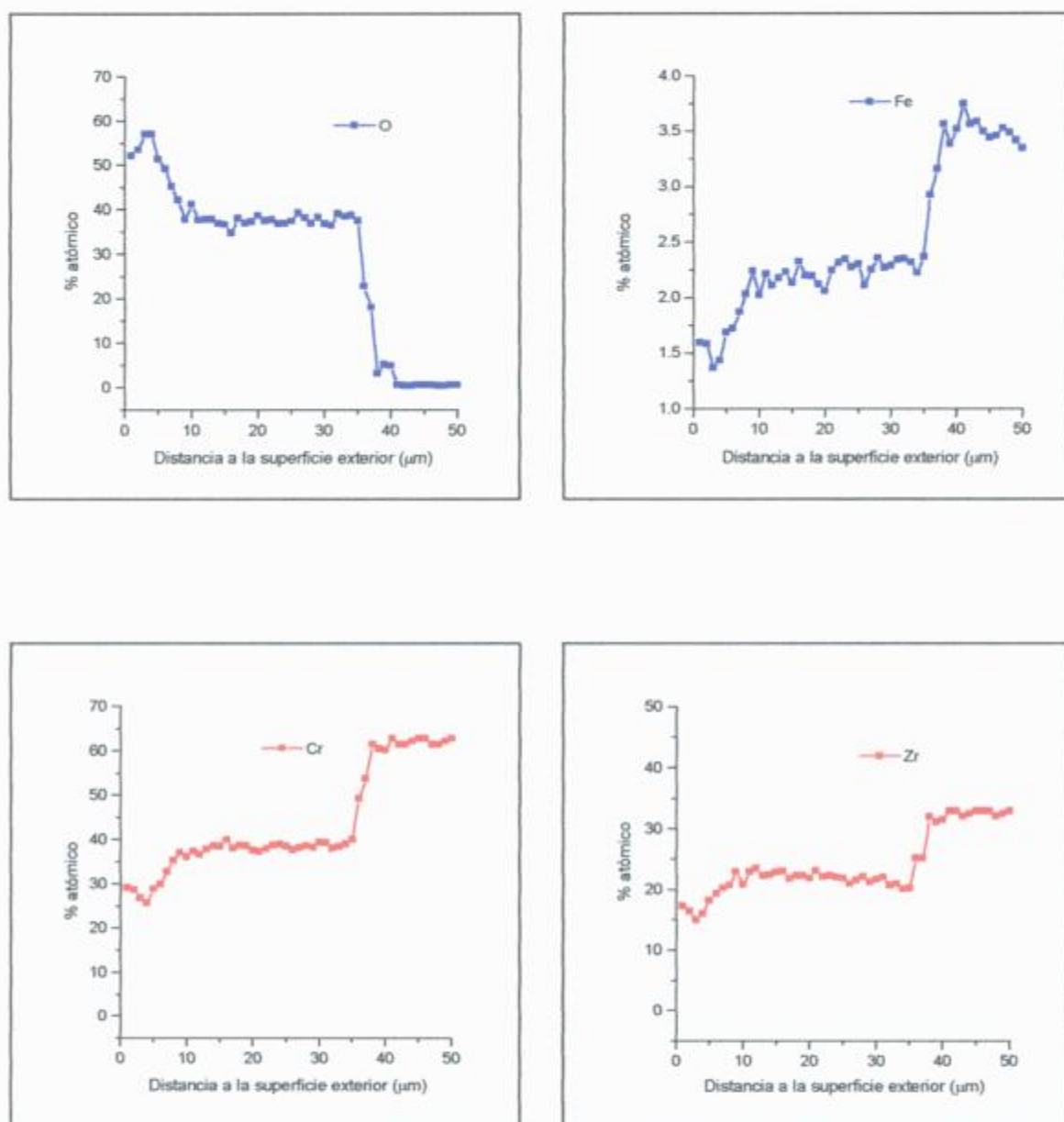


Figura 10 Perfil de concentraciones sobre una línea que comienza en la interfaz exterior y termina en la matriz, atravesando la zona oxidada. Muestra oxidada por el periodo de 24 hs.

5.2.4 Difracción de Rayos X

Para determinar las fases presentes en el óxido se utiliza la técnica de difracción de Rayos X. Debido a la dificultad que presentaba obtener gran cantidad de polvo oxidado por limado de la muestra masiva, se decidió oxidar polvo. La temperatura del tratamiento térmico de oxidación

fue de 650 °C (igual a la de la muestra masiva) por un periodo de 7 minutos. La Figura 11 muestra el difractograma experimental y su ajuste realizado con el método Rietveld.

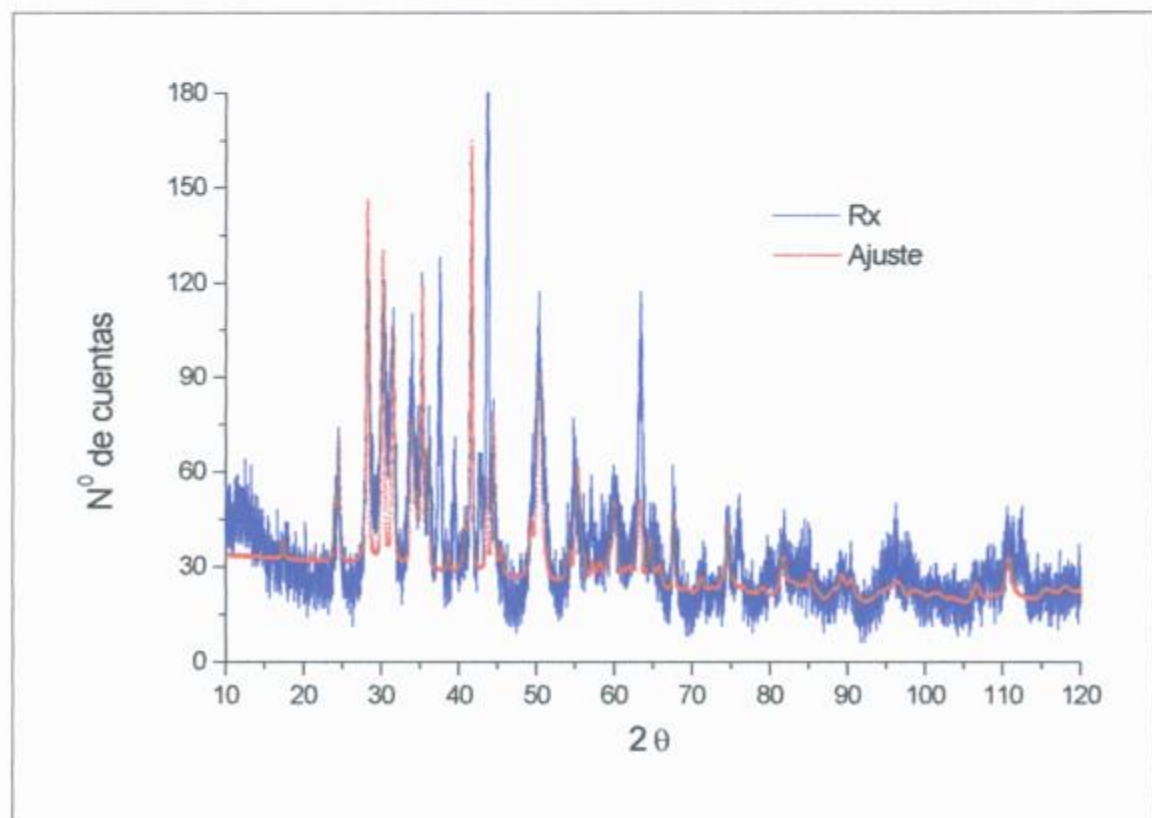


Figura 11 Difractograma experimental de polvo oxidado y su ajuste de $Zr(Cr_{0.95},Fe_{0.05})_2$

En la Tabla 1 se muestra las fases experimentales, los parámetros obtenidos utilizando el método de Rietveld y las fases propuestas obtenidas de las fichas cristalográficas con sus respectivos parámetros.

Tabla 1: Fases experimentales, parámetros de red obtenido por el método Rietveld y las fases propuestas con los correspondientes parámetros de red obtenidos de las fichas cristalográficas.

Fases experimentales	Parámetros de red obtenidos	Fases propuestas	Parámetros de red de fichas cristalográficas
Cúbica I	$a = 2.884 \pm 0.006 \text{ \AA}$	Fe	$a = 2.8665 \text{ \AA}$
		Cr	$a = 2.895 \text{ \AA}$
M_2O_3	$a = 4.997 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 13.38 \pm 0.02 \text{ \AA}$	Cr_2O_3	$a = 4.951 \text{ \AA}$
			$c = 13.56 \text{ \AA}$
		Fe_2O_3	$c = 13.72 \text{ \AA}$
			$a = 5.024 \text{ \AA}$
		$(Cr, Fe)_2O_3$	Los parámetros fluctúan según la composición entre los valores de los dos óxidos anteriores ¹
C15	$a = 7.195 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$Zr(Cr_{0.95}, Fe_{0.05})_2$	$a = 7.20 \text{ \AA}$
Monoclínica	$a = 5.142 \pm 0.005 \text{ \AA}$	Circonia monoclínica	$a = 5.141 \text{ \AA}$
	$b = 5.198 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$b = 5.205 \text{ \AA}$
	$c = 5.323 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$c = 5.312 \text{ \AA}$
Tetragonal	$a = 3.607 \pm 0.002 \text{ \AA}$	Circonia tetragonal	$a = 3.6055 \text{ \AA}$
	$c = 5.185 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$c = 5.179 \text{ \AA}$

Debido a que la muestra masiva que se óxido por el período de 24 hs. se fragmentó y se pulverizó, como se dijo anteriormente, se caracterizó el polvo de ésta con la técnica de difracción de Rayos X. En la Figura 12 se muestra el difractograma experimental y su ajuste realizado con el método Rietveld.

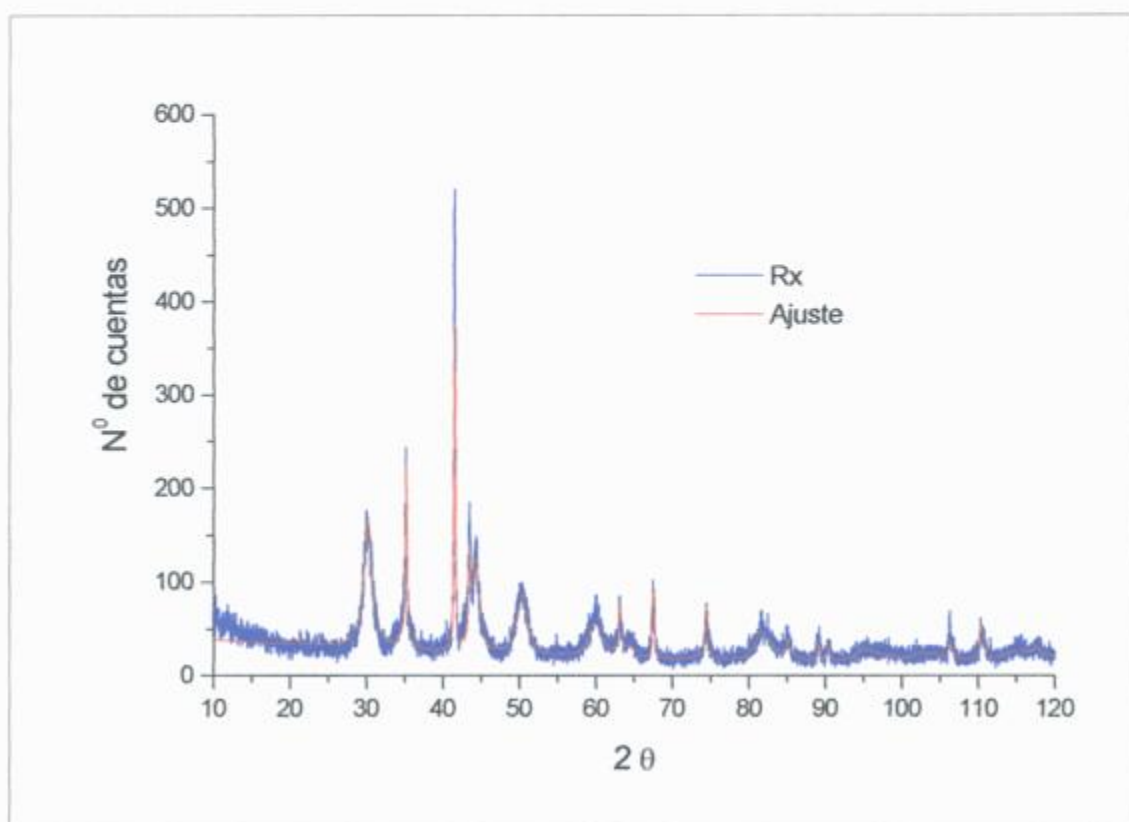


Figura 12 Difractograma experimental y el ajuste de la muestra masiva oxidado por 24 hs. de $Zr(Cr_{0.95},Fe_{0.05})_2$

En la Tabla 2 se encuentran los parámetros experimentales con que se ajustó el espectro de Rayos X y las fases propuestas con los correspondientes parámetros de red.

Tabla 2: Fases experimentales, parámetros de red obtenidos por el método Rietveld y las fases propuestas con los correspondientes parámetros de red obtenidos de las fichas cristalográficas.

Fases experimentales	Parámetros de red obtenidos	Fases propuestas	Parámetros de red de fichas cristalográficas
Cúbica I	$a = 2.891 \pm 0.002 \text{ \AA}$	Fe	$a = 2.866 \text{ \AA}$
		Cr	$a = 2.895 \text{ \AA}$
C15	$a = 7.195 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$Zr(Cr_{0.95},Fe_{0.05})_2$	$a = 7.20 \text{ \AA}$
Tetragonal	$a = 3.634 \pm 0.002 \text{ \AA}$	Circonia tetragonal	$a = 3.64 \text{ \AA}$
	$b = 5.165 \pm 0.005 \text{ \AA}$		$b = 5.179 \text{ \AA}$

5.2.4 Espectroscopía Mössbauer

Al igual que en la muestra rica en Fe, se estudió con esta técnica el polvo oxidado por 7 minutos para determinar la presencia de α -Fe y de α -Fe₂O₃. En la Figura 13 se exhibe el espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente y el ajuste realizado por medio de cuadrados mínimos utilizando curvas Lorentzianas. Para esta muestra el espectro experimental se ajustó con dos subespectros un doblete que sugiere la formación de un óxido con Fe³⁺, que corresponde probablemente a (Fe,Cr)₂O₃ y el doblete de la fase de Laves original. En la Tabla 3 figuran las fases identificadas en la primer columna, los parámetros obtenidos con el método Rietveld del ajuste realizado al difractograma de Rayos X en la segunda columna, las fases propuestas por el análisis de Rayos X en la tercera columna, los parámetros Mössbauer con que se realizó el ajuste del espectro experimental (los valores de QS e IS están en mm/s) en la cuarta columna y las fases asignadas según el análisis de ambos métodos.

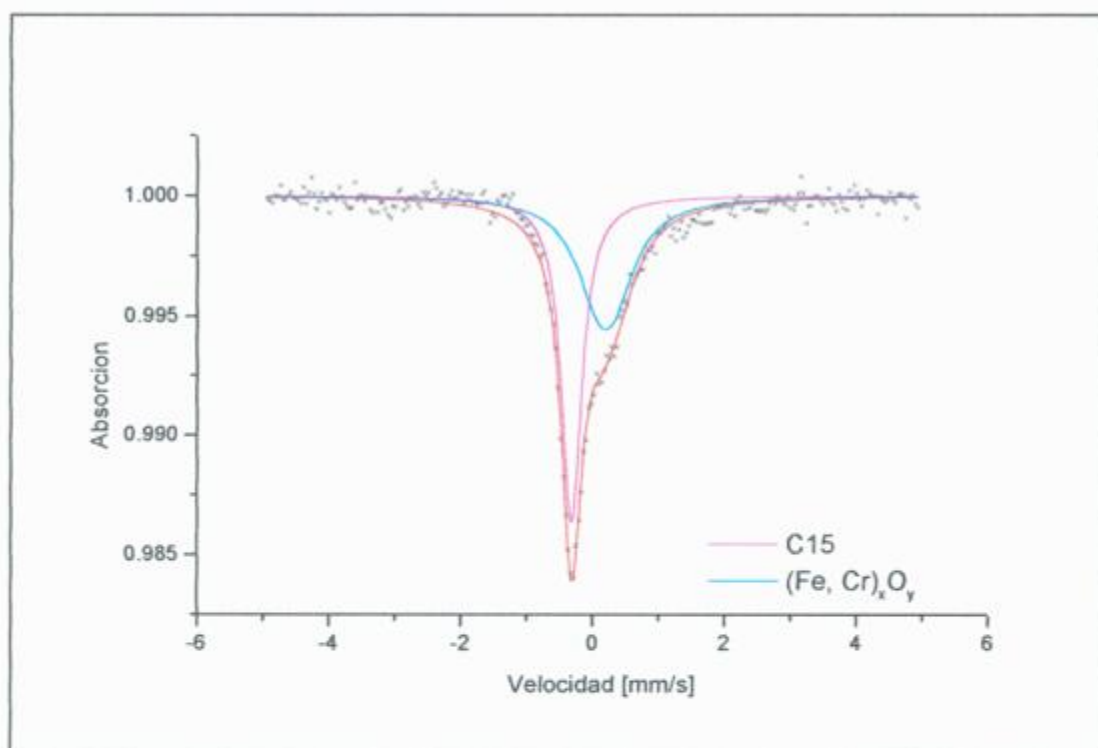


Figura 13 Espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente del polvo oxidado de la muestra rica en Cr por el periodo de 7 minutos y su ajuste.

Tabla 3: Fases identificadas, parámetros de red obtenido por el método Rietveld de los espectros de XRD, parámetros Mössbauer y fases asignadas para la muestra rica en Cr.

Rayos X			Espectroscopia Mössbauer	
Fases identificadas	Parámetros de red obtenidos	Fases propuestas	Parámetros Mössbauer	Fases asignadas
Cúbica I	a = 2.891 +/- 0.006 Å	α -Fe α -Cr	-----	-----
C15	a = 7.207 +/- 0.005 Å	C15	QS=0.0 IS = -0.22 ²	C15
M ₂ O ₃	a = 4.997 +/- 0.002 Å c = 13.38 +/- 0.005 Å	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ (Fe, Cr) ₂ O ₃	QS=0.21 IS=0.28 ³	(Fe, Cr) _x O _y
Monoclinica	a = 5.143 +/- 0.005 Å b = 5.198 +/- 0.005 Å c = 5.323 +/- 0.005 Å	Monoclinica ZrO ₂	-----	-----
Tetragonal	a = 3.612 +/- 0.002 Å c = 5.173 +/- 0.005 Å	Tetragonal ZrO ₂	-----	-----

5.3 Discusión de resultados y conclusiones

Lo que podemos concluir de la caracterización del proceso de oxidación de la fase de Laves Zr₃₃(Cr_{0.95} Fe_{0.05})₆₇ en horno abierto es:

Microscopía Óptica y Electrónica de barrido.

El óxido externo presentaba:

- Fisuras y diferencias morfológicas que se corresponden a variaciones significativas en la concentración de Fe, Cr, y O.
- Coloración del óxido: zonas negras.

Microanálisis dispersivo en longitud de onda.

En los perfiles realizados en distintas líneas dentro la zona oxidada en diferentes cortes transversales se observó:

- No se producen máximos en la concentración de Fe, como se observó en la muestra rica en Fe, en ninguna de las muestras analizadas.

Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer

Las fases presentes en el polvo oxidado durante 7 minutos no son las mismas que se determinaron en la muestra masiva oxidada por 24 hs.

- α -Cr
- α - (Fe,Cr)₂O₃ (no está presente en la muestra masiva oxidada)
- Circonia monoclinica (no está presente en la muestra masiva oxidada)
- Circonia tetragonal
- Fase de Laves Zr₃₃(Cr_{0.95} Fe_{0.05})₆₇

Como se ha expuesto el óxido de la aleación está formado por *t*ZrO₂ y *m*ZrO₂ que ya fue reportado por Peucher y col^{4,5} cuando estudiaron la oxidación de los precipitados del Zr-4 en vapor de agua.

Como se observó, existe una diferencia entre las fases presentes con respecto al Zr en el óxido de la muestra masiva y el polvo oxidado, pensamos que esto se debe a que el campo de tensiones estabilizó la fase de *t*ZrO₂ en la muestra masiva y esta no evolucionó como es propuesta en la bibliografía a *m*ZrO₂.

Las fases presentes en relación con el Cr en la muestra masiva es α -Cr precipitado, mientras que en el polvo oxidado se presenta α -Cr precipitado y α - (Fe,Cr)₂O₃.

La fase Cr₂O₃ también fue reportada en el estudio de Hatano y Sugisaki⁶

Tanto el proceso oxidación como el de precipitación del Cr se produce según los mecanismos propuestos por Hatano y Sugisaki⁶ y Bozzano⁷. La oxidación comienza por el Zr y se forma $tZrO_2$ que evoluciona a $mZrO_2$ entonces debido a la baja solubilidad de Cr en la circonia se produce la segregación del mismo, como consecuencia de ello Hatano y Sugisaki proponen que el Cr va a la superficie y es allí donde se produce la oxidación del mismo en Cr_2O_3 , el Cr segregado que no alcanza la superficie y mientras que el potencial de oxígeno no alcanza para oxidarlo se produciría la precipitación del Cr.

Referencias

¹ Di Cerbo R. K. Y Seybolt completar(1959)430.

² F. Labenski de Kanter F., C. Saragovi, M. Granovski y D. Arias in Applications of Mössbauer Effect, eds E. Baggio-Saitovich, E. Galvao da Silva and H. R. Rechenberg, World Scientific, Singapore, 1992, p246. (198)247.

³ R. M. Cornell & U. Schwertmann in: The iron oxides, Chap. 7 ed R. M. Cornell & U. Schwertmann, VCH Germany, 1996, p.149.

⁴ Peucher D., Lefevre F., Motta A. T. y Lemaingan C., J. Nuclear Materials 189(1992)318.

⁵ Peucher D., Lefevre F., Motta A. T. Lemaingan C. Y Charquet D. Zirconium in the Nuclear Industry Tenth International Symposium p.687 (1994) Philadelphia, EEUU.

⁶ Hatano Y. y Sugisaki M., J. Nucl. Science and Tecnology, Vol. 34 N° 3 (1997)264

⁷ Bozzano P. B. Análisis microestructural de óxidos de aleaciones de Circonio. Tesis doctoral presentada en la UNSM(1998).

6 Conclusiones generales y sugerencia para futuros trabajos

En los capítulos anteriores se ha descrito e interpretado las observaciones experimentales realizadas. Pero sin embargo es conveniente hacer una revisión general de las principales conclusiones y de las futuras líneas de investigación que surgirán del mismo.

Conclusiones

- La oxidación de la fase de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ con estructura C15, trae aparejado un proceso de oxidación selectiva de cada uno de los elementos que la componen: este hecho fue comprobado por la detección de α -Fe, α -Cr, α -Fe₂O₃, (Fe,Cr)₂O₃, y de óxidos de circonio
- El modelo de oxidación selectivo propuesto para la aleación $Zr(Fe_{0.4},Cr_{0.6})_2$ con estructura C14 tiene validez para la fase de Laves con estructura C15 este modelo fue propuesto en la tesis doctoral de Bozzano.
- El modelo es el siguiente: al comenzar el proceso de oxidación el Zr forma $Zr_xO_{2,x}$. Los otros elementos aleantes, Cr y Fe, permanecen en estado metálico hasta que el potencial de oxígeno dentro del $Zr_xO_{2,x}$ aumenta lo suficiente para permitir la oxidación del Cr. La oxidación de este elemento Cr comienza por la disolución dentro de la capa de $Zr_xO_{2,x}$ debido a la baja solubilidad del Cr tanto en la circonia tetragonal como monoclinica, por lo tanto migra a las superficie donde se oxida y precipita. A medida que el proceso de oxidación sigue avanzando, el potencial de oxígeno dentro del $Zr_xO_{2,x}$ aumenta hasta que permite la disolución del Fe del $Zr(Fe,Cr)_2$ dentro del $Zr_xO_{2,x}$ y la segregación del mismo a la superficie donde precipita y se oxida.

Propuestas para futuros trabajos

En futuros trabajos sería importante estudiar:

- La estructura del óxido en muestras masivas a distintas profundidades del mismo. Para ello se podría utilizar la técnica de Auger y Difracción de Rayos X con bajo ángulo.
- Estudiar la cinética para determinar la aparición de los distintos óxidos. Pudiéndose utilizar las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer.
- Completar el estudio con Microscopía Electrónica de Transmisión Analítica, para estudiar la redistribución de Fe y Cr.

7 Apéndice: Lista de trabajos presentados en congresos y revistas

7.1 Trabajos presentados en congresos nacionales

1. “Oxidación de la Fase de Laves $Zr(Cr,Fe)_2$ ”. Saporiti F., Bozzano P., Vázquez P., Versaci R., Ramos C., Y Saragovi C. 5º Reunión Nacional de Física de la A.F.A., Buenos Aires, Argentina (Septiembre 2000).
2. “Análisis microestructurales del óxido de las aleaciones Zr”. Saporiti F., Bozzano P., Ipohorski M., Versaci R. Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, A.A.T.N. 99, Bariloche, Argentina, (Noviembre, 1999).

7.2 Trabajos presentados en congresos internacionales

1. “Estudio de la oxidación de la Fase de Laves $Zr(Cr,Fe)_2$ ”. Saporiti F., Bozzano P., Versaci R. IV Coloquio Latinoamericano de fractura y Fatiga, Neuquén, Argentina (Agosto 2000).
2. “Characterization of Laves Phases $Zr(Cr,Fe)_2$, oxidises in an open furnace using Mössbauer Spectroscopy”. Saporiti F., Bozzano P., Versaci R., Vázquez P., Ramos C., Raspini I., y Saragovi C. ISIAME 2000 “International Symposium on the Industrial Applications of Mössbauer Effect”, Virginia Beach, Virginia USA, (August 2000).

7.3 Publicaciones Internacionales

1. “Characterization of Laves Phases $Zr(Cr,Fe)_2$, oxidises in an open furnace using Mössbauer Spectroscopy”. Saporiti F., Bozzano P., Versaci R., Vázquez P., Ramos C., Raspini I., y Saragovi C. Enviado a la revista Hiperfine Interaction. Sept. 2000).
3. “Estudio de la oxidación de la Fase de Laves $Zr(Cr,Fe)_2$ ”. Saporiti F., Bozzano P., Versaci R. Publicado en los Proc. del IV Coloquio Latinoamericano de fractura y Fatiga, Neuquén, Argentina (Agosto 2000).