

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1970

01.70.19

TE/1 - 27

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE TECNOLOGIA

PROPIEDADES FISICAS DEL CIRCONIO

- Programa Circonio - Recopilación de información -

Julio H. Serebrinsky

Buenos Aires - Abril 1970

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE TECNOLOGIA

PROPIEDADES FISICAS DEL CIRCONIO

- Programa Circonio - Recopilación de información -

Julio H. Serebrinsky

Buenos Aires - Abril 1970

I. PROPIEDADES FISICAS DEL ZIRCONIO

INTRODUCCION

Las propiedades del elemento zirconio, que se enumeran y comentan en esta sección son en general sensibles al grado de pureza del material en el que se han medido; por esa razón es frecuente cierta disparidad entre los valores que diversos investigadores asignan a una dada propiedad. La explicitación del tenor de impurezas de las muestras sólo se ha tornado general en los últimos años.

Se han omitido en esta revisión las propiedades de las aleaciones del Zr; el lector es remitido al trabajo de Wiedeman (1) para las aleaciones de importancia en la tecnología nuclear. También se ha limitado la discusión de propiedades sólo significativas a muy baja temperatura (v.gr. calor específico electrónico, superconductividad) o a temperaturas superiores al rango de interés tecnológico ($T > 1000^{\circ}\text{C}$).

ESTRUCTURA CRISTALINA Y VARIEDADES ALOTROPICAS

El zirconio presenta dos variedades alotrópicas: una estable a baja temperatura ($T < 860^{\circ}\text{C}$), hcp (α) que transforma a otra bcc por sobre tal temperatura. Los parámetros de la red aparecen en la tabla I.

TABLA I

	Zr α	Zr β
Estructura	exagonal compacta	cúbica de cuerpo centrado
Grupo de Schönflies	D	O
Parámetros de red	$a = 3.2312 \text{ \AA}$ $c = 5.1477 \text{ \AA} \quad (2)$ (a 25°C)	$a = 3.616 \text{ \AA} \quad (a \text{ a } 980^{\circ}\text{C})$ (3)
Distancia interatómica	$D = 3.1788 \text{ \AA}$ (2)	$D = 3.1255 \text{ \AA} \text{ a } 862^{\circ}\text{C}$ (2)
Volumen atómico	$D = 23.273 \text{ \AA}^3 \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$	

Las mediciones más precisas de parámetros de red (en fase α) fueron realizadas por Goldak y colaboradores (15) en monocristales de alta pureza, quienes también evaluaron la dependencia térmica de tales parámetros, efectuando un ajuste por polinomios del tipo

$$Y_T = k_0 + k_1 T + k_2 T^2 + \dots + k_p T^p$$

donde Y_T representa la dimensión en cuestión a la temperatura T , y los k_i son constantes. La Tabla II presenta los coeficientes de los polinomios que expresan dimensiones o propiedades de $Zr \propto$ en función de la temperatura, en el rango 50 a 1130°K.

TABLA II

Dimensión o propiedad	k_0	$k_1 \times 10^6$	$k_2 \times 10^9$	$k_3 \times 10^{12}$
a_T	3.22849	14.57	3.37	-1,64
c_T	5.13956	27.62	19.36	2.45
$D_T = (a_T^2 / 3 + c_T^2 / 4)^{\frac{1}{2}}$	3.17461	15.31	8.96	4.56
$V / \text{atom} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_T^2 \cdot c_T$	23.19662	325.03	137.34	-11.26

La principal dificultad en la evaluación precisa de los parámetros de red del Zr reside en la presencia de impurezas y su distribución no uniforme.

La temperatura de transformación $\alpha \rightleftharpoons \beta$ no ha sido establecida de manera concluyente, estimándose en 862°C. Tal temperatura parece depender de la velocidad de calentamiento o enfriamiento (4, 5) y es afectada marcadamente por la presencia de impurezas (en particular, oxígeno e hidrógeno) y por elementos de aleación (6). En aleaciones binarias diluidas de Zr, según Uy y Barr (7), los límites de fase alotrópicos dependen esencialmente del efecto de valencia, y en menor grado del factor de tamaño: cuanto mayor la diferencia algebraica entre las valencias metálicas de soluto y solvente, mayor es la tendencia a estabilizar la fase β de alta temperatura. Cuantitativamente esto puede describirse mediante la introducción de un parámetro termodinámico que sirve como índice de estabilidad de fase, a la vez que medida de las pendientes relativas de los límites de fases alotrópicos.

La transformación $\alpha \rightleftharpoons \beta$ es del tipo no difusivo, no pudiendo retenerse por templado la fase β . El mecanismo de transformación está asociado a la marcada anisotropía en la variación de los módulos de corte C_{44} y C_{66} con la temperatura. Analizada la transformación en términos del modelo de Burger para cambios estructurales, y la explicación de Zener de la estabilidad de la fase bcc, aquella puede describirse como un repentino cambio en la dirección de vibraciones térmicas (fonones) de gran amplitud asociado a un aumento de entropía (8).

DENSIDAD

La densidad del Zr ($\propto$) a temperatura ambiente es de aproximadamente 6.50; se

han medido valores de 6.28 a 6.53 para materiales de diverso origen, y sometidos a diversos tratamientos térmicos y mecánicos (9, 10). Las determinaciones efectuadas por medición de parámetros de red arrojan valores sistemáticamente inferiores a los obtenidos por evaluación directa (11). Fisher y Renken (8) estimaron en 6.505 la densidad de Zr puro usando los parámetros de red medidos por Swanon y Fuyat (12).

La presencia de impurezas, en especial, hafnio, carbono y oxígeno, puede dar lugar a marcadas variaciones de densidad (de 6.45 a 6.65).

La influencia de oxígeno sobre la densidad del Zr fue estudiada por De Boers y Fast (13) y por Treco (11). La densidad crece con la concentración de oxígeno, a pesar del aumento en el volumen de la red cristalina producido por la presencia del oxígeno.

En fase β , a 1252°K, la densidad es de 4.406 (14).

PROPIEDADES TERMICAS Y TERMODINAMICAS

- a) Punto de fusión:
Zr puro : 1855 $\pm$ 15°C (16)
Esta temperatura aumenta con la presencia de oxígeno y nitrógeno.
- b) Punto de ebullición:
La estimación más reciente (6), por extrapolación de mediciones de presión de vapor, indica 3700°C. No parece haberse efectuado ninguna determinación directa.
- c) Calor de fusión:
No existen mediciones directas. Su valor se estima de 4,6 kcal/mol (17) a 5.5 kcal/mol (18).
- d) Calor de sublimación:
Fue determinado a partir de mediciones de presión de vapor y velocidad de evaporación (19) haciendo uso de la expresión:

$$\frac{\Delta H_0}{T} = \frac{G_0 - H_0}{T} \Big|_{\text{vapor}} + \frac{G_0 - H_0}{T} \Big|_{\text{sólido}} - R \ln p$$

El ~~tem~~or de impurezas de Zr usado fue de aproximadamente 1% (en especial Hf). Las mediciones arrojaron un valor de:

$$H_0 = 142.146 \pm 350 \text{ cal/mol}$$

- e) Calor de transformación $\alpha \longrightarrow \beta$
Según Coughlin y King (20), la transformación alotrópica $\alpha \longrightarrow \beta$ es endotérmica, con un aumento de entalpía

$$\begin{aligned} \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} &= 920 \text{ cal/mol} && (\text{a } 862^\circ\text{C}) \\ \text{y de entropía } \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} &= 0.81 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} \end{aligned}$$

- f) Presión de vapor:
Skinner y col. (19) midieron presión de vapor y velocidad de evaporación de Zr

entre 1949°K y 2130°K, estableciendo la relación siguiente entre presión de vapor (atm.) y temperatura (°K).

$$\log p = - \frac{31066}{T} + 7,3351 - 2,415 \times 10^{-4} T$$

g) Calor específico:

La fig. 1 reproduce la curva $C_p(T)$ de la ref. (21). En general, el calor específico del Zr no presenta anomalías, pero la dispersión en los valores medidos es significativa para temperaturas superiores a 300°K. Gupta y Dayal (22) calcularon teóricamente el calor específico del Zr.

h) Conductividad térmica:

La conductividad térmica decrece en general con el agregado de elementos de aleación, en especial estaño y oxígeno. La dependencia de la conductividad respecto de la temperatura se muestra en la Fig. 2 (23). Bing y colaboradores (24) establecieron la siguiente relación empírica entre conductividad térmica y eléctrica de Zr puro

$$K = 3.08 \times 10^{-2} (\sigma_s - 0,00327) \times T + 0.0381$$

(T: °K, K: w/cm². °K, σ_s : (μ ohm/cm)⁻¹)

La relación precedente es sumamente sensible a la presencia de impurezas, que afectan decisivamente su vigencia.

i) Funciones termodinámicas:

La entalpía y calor específico molar del Zr fueron medidos calorimétricamente por Shinner y Johnston (25) en muestras con un tenor de impurezas inferior a 1%. Sus resultados corregidos por la presencia de hierro en las muestras (ver ref.10, pag. 333) se presentan en la Tabla III.

TABLA III

Tem- pera- tura °K	C_p cal/mol /°K	S^0 cal/mol /°K	$(H^0_T - H^0_0)$ cal/mol	$(H^0_T - H^0_0)/T$ cal/mol /°K	$-(G^0_T - H^0_0)/T$ cal/mol /°K
14 (*)	0,090	0,030	0,31	0,022	0,008
25	0,489	0,169	3,16	0,126	0,043
50	2,212	1,016	26,0	0,720	0,296
75	3,609	2,200	110,2	1,469	0,730
100	4,460	3,362	211,7	2,117	1,245
125	4,986	4,421	330,5	2,644	1,776
150	5,299	5,359	459,3	3,062	2,297
175	5,525	6,193	594,8	3,399	2,795
200	5,691	6,942	735,1	3,675	3,267
225	5,824	7,621	879,1	3,907	3,714
250	5,918	8,240	1 025,6	4,103	4,137
275	5,981	8,807	1 174,5	4,271	4,536
298,16	6,012	9,292	1 313,3	4,405	4,887
300	6,014	9,329	1 324,4	4,415	4,914

Funciones termodinámicas de Zr.

El valor absoluto de entropía a 298°K resulta ser 6.012 cal/mol °C. Estudios a temperatura superior a la ambiente fueron efectuados por Jaeger y Veemstra (26) y por Coughlin y King (20). El material usado por estos autores tenía aproximadamente 2.15% de Hf, de modo que se realizaron correcciones para dar cuenta de tal impureza. Los valores medidos, presentados en la Tabla IV son menos exactos que los correspondientes a bajas temperaturas.

TABLA IV

Temperatura °K	$(H^0 - H_{298,16}^0)$ cal/mol	$(S_T^0 - S_{298,16}^0)$ cal/mol /°K
400	665	1,91
500	1 350	3,44
600	2 065	4,74
700	2 800	5,88
800	3 550	6,88
900	4 315	7,78
1 000	5 095	8,60
1 100	5 890	9,36
1 135 (α)	6 170	9,61
1 135 (β)	7 090	10,42
1 200	7 560	10,82
1 300	8 290	11,40
1 400	9 015	11,94

Entropía y entalpía de Zr, hasta 1400°K.

DILATACION TERMICA - CONSTANTE DE GRÜNEISEN

La dilatación térmica del Zr en fase α es anisotrópica, tal como cabe esperar en una estructura exagonal. Varios autores (27, 14, 28) se han ocupado de la determinación de los coeficientes de expansión, existiendo cierta discrepancia en los valores publicados de α_a y α_c (plano basal y eje normal). Russell (27) examinó con detalle dichos coeficientes en el rango 25°C-600°C, en un material relativamente puro (tenor de impurezas < 0.37% atómico), y en otro con 1.2% at. de hafnio; usó para ello técnicas de rayos X. Sus resultados se presentan en la Fig. 3 y en la Tabla V (en unidades $\times 10^6/^\circ\text{C}$).

TABLA V

	según a	según c	$\alpha = \frac{1}{3} (2 \alpha_a + \alpha_c)$
α real - 25° C	5.66	6.46	5.92
α medio - 25° - 700°	6.43	11.23	8.03

Recientemente Goldak y colaboradores (15) midieron cuidadosamente los parámetros de red de Zr ultrapuro en el rango 4.2 - 300°K, a la vez que realizaron determinaciones dilatométricas en el rango 300 - 1130°K. Un ajuste por polinomios de los valores medidos arroja el siguiente resultado:

$$10^6 \times \frac{a_T - a_{273^{\circ}\text{K}}}{a_{273^{\circ}\text{K}}} = -1.435 \times 10^{-3} + 5.14 \times 10^{-6} T$$

$$10^6 \times \frac{c_T - c_{273^{\circ}\text{K}}}{c_{273}} = -3.554 \times 10^{-3} + 17.63 \times 10^{-6} T - 25.93 \times 10^{-9} T^2 + 29.25 \times 10^{-12} T^3 - 9.86 \times 10^{-15} T^4$$

$$10^6 \times \alpha_a = 4.51 + 2.07 \times 10^{-3} T - 1.53 \times 10^{-6} T^2$$

$$10^6 \times \alpha_c = 5.02 + 7.40 \times 10^{-3} T + 1.42 \times 10^{-6} T^2$$

$$\beta \times 10^6 = 14.03 + 11.59 \times 10^{-3} T - 1.68 \times 10^{-6} T^2$$

La Fig. 4 presenta gráficamente las ecuaciones precedentes.

Goldak y colaboradores midieron también la constante de Grüneisen en Zr- α , constatando que es prácticamente independiente de la temperatura en el rango 100-1130°K; su valor es de 0.95 ± 0.05 .

En general, la dispersión en los valores de coeficientes de expansión descripta en la literatura (en particular la proveniente de mediciones dilatométricas directas), puede estar asociada a la existencia de orientaciones preferenciales. Adenstedt (9) y MacGeary y Lustman (29) estudiaron la influencia del laminado en frío y formación de texturas sobre el coeficiente de dilatación, midiendo α en tres direcciones: de laminado, transversal y normal al plano de laminado; sus resultados (coef. medio de dilatación lineal $\times 10^6/^{\circ}\text{C}$ entre 20 y 300°C) se reproducen en la Tabla VI.

TABLA VI

normal al plano
de laminado

transversal a la
dirección de laminado

dirección de
laminado

8.6 ± 0.4	6.3 ± 0.4	5.5 ± 0.4
---------------	---------------	---------------

NOTA: $\alpha_a = \frac{1}{a_T} \cdot \frac{da_T}{dT}$; $\bar{\alpha}_a = \frac{a_T - a_{293}}{a_{293}}$, $\beta = \frac{1}{V_T} \cdot \frac{dV_T}{dT}$

a, c: parámetros de red

RESISTIVIDAD

La resistividad del Zr depende considerablemente de la pureza del metal y de su historia metalúrgica.

En 1930, Boer y Fast (30) indicaron las siguientes propiedades para Zr elaborado por el método de Van Arkel:

$$\rho \text{ a } 0^{\circ}\text{C} \longrightarrow 41 \text{ } \mu\Omega\text{-cm}$$

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho}{\rho} = 44 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

$$\rho_{\text{max}} \text{ (en fase } \alpha, \text{ a } 1150^{\circ}\text{K)} \longrightarrow 144 \text{ } \mu\Omega\text{-cm}$$

$$\rho_{\text{min}} \text{ (en fase } \beta, \text{ a } 1430^{\circ}\text{K)} \longrightarrow 126 \text{ } \mu\Omega\text{-cm}$$

La variación de ρ con la temperatura se muestra en la Fig. 5, según resultados de Cook y col. (31). El Zr no satisface la ley de Mathieson (32).

La variación de resistividad por trabajado mecánico ha sido estudiada por A. Desalvo (33).

La resistividad de monocristales de Zr ha sido objeto de un cuidadoso análisis por Berlincourt (34), usando cristales de alta pureza (impurezas $< 0.2\%$). Las mediciones abarcaron el rango 1-300°K, arrojando los siguientes valores (para tres muestras usadas)

T (°K)	$\rho \text{ } (\Omega \text{ cm}) \times 10^6$		
4.2	0.224	0.213	0.216
77	6.11	6.08	6.08
298.6	42.6	42.6	42.6
Muestra	1	2	3

La influencia de presión sobre ρ fue estudiada por Bridgman (35), quien obtuvo para Zr Van Arkel de alta pureza, los siguientes valores:

p (kg cm ⁻²)	0	10 ⁴	20000	30000	40	50	60	70	80
ρ/ρ_0	1	.9977	.9954	.9933	.9914	.9894	.9874	.9856	.9836

PODER TERMOELECTRICO

Las determinaciones más recientes y confiables fueron efectuadas por McGeary (36) quien midió la tensión termoeléctrica de cuplas Zr-Pt, Zr-Zircaloy II ; Zircaloy II - Pt, en el rango 0-300°C. La tensión es sensiblemente lineal en temperatura con

valores de 4.1, 3.0, 1.1 mV a 300°C, respectivamente.

Propiedades ópticas

Poder emisivo, temperatura de brillo y radiación total fueron medidos por Zwikker (37) y de Boer (38). Sus resultados se reproducen en la Tabla VII.

TABLA VII

Temperatura ° K	Temperatura de brillo ($\lambda = 6520 \text{ \AA}$)	Radiación total (W/cm ²)	Emisión electrónica (mA/cm ²)
1 000	967	1,68	
1 100	1 059	2,27	
1 200	1 151	3,03	
1 300	1 242	4,06	
1 400	1 332	5,40	
1 500	1 423	7,20	0,02
1 600	1 513	10,0	0,18
1 700	1 602	13,4	1,30
1 800	1 691	17,5	8,4
1 900	1 779	22,2	40,5
2 000	1 866	28,0	160
2 100	1 952	34,5	520
2 130	1 980	36,5	720

Propiedades ópticas y emisión.

Estas mediciones parecen estar afectadas por contaminación de oxígeno. Los valores de poder emisivo son:

e_{λ}	λ	Fase
0.48 0.436	6250 Å	α
0.43 0.426	6250 Å	β
0.50	5410 Å	α
0.46	5410 Å	β

También Shapiro (39) ha medido la emisividad total del Zr, como asimismo temperaturas de brillo.

Trabajo de extracción

En un cuidadoso estudio sobre la función trabajo de metales y algunos compuestos y su significación, el trabajo de extracción del Zr es citado por Dobretsov y Matskevich (40) como igual a 4 eV.

PROPIEDADES ELASTICAS - COMPRESIVIDAD

La medición del módulo de Young y del módulo de corte fue realizada por diversos autores que emplearon métodos estáticos y dinámicos; estas mediciones (9, 41) arrojaron valores entre 9000 y 1000 kg/mm² para el módulo de Young, indicando cierta dependencia de E respecto a la dirección de laminado de las muestras, como asimismo respecto al proceso de refinación del material.

El valor más correcto del módulo de Young para Zr recocido es 9630 kg/mm² (42). Este módulo decrece linealmente con la temperatura.

En la Tabla VIII se presenta la variación de E con la temperatura para una muestra laminada en frío y recocida una hora a 700°C (43).

TABLA VIII

T	25°	97	199	298	500
10 ⁻⁴ x E	95	81.5	74.5	65.5	60.5

El módulo de corte es, según Reynolds (42)

Zr (Kroll)	3680 kg/mm
Zr (Van Arkel)	3340 kg/mm

de modo que el coeficiente de Poisson toma valores entre 0.32 y 0.35.

La compresibilidad del Zr policristalino fue estudiada por Bridgman (44, 45), quien estableció las relaciones siguientes para la variación relativa de volumen :

$$-\frac{\Delta V}{V} = 10.97 \times 10^{-7} p - 7.44 \times 10^{-12} p^2 \quad \text{a } 30^\circ\text{C}$$

$$= 11.06 \times 10^{-7} p - 7.80 \times 10^{-12} p^2 \quad \text{a } 70^\circ\text{C}$$

(p: presión en kg/cm²).

El rango estudiado se extiende hasta 10⁵ kg/cm².

Las propiedades elásticas de monocristales fueron cuidadosamente estudiadas por Fisher y Renken (8), midiendo velocidades de propagación de ondas acústicas propagadas según tres diferentes direcciones cristalográficas en los cristales HCP.

Los módulos de compliancia así medidos se presentan en la Tabla IX (en 10^{12} dyn/cm²).

TABLA IX

Temp. °K	c_{11} Zr	c_{12} Zr	c_{44} Zr	$c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ Zr	c_{13} Zr	c_{33} Zr
4	1.554	1.725	0.363	0.341	0.646	0.672
23	1.553	1.725	0.362	0.340	0.646	0.673
73	1.542	1.716	0.358	0.332	0.648	0.678
123	1.522	1.702	0.351	0.318	0.648	0.685
173	1.495	1.687	0.342	0.301	0.648	0.692
223	1.470	1.672	0.333	0.383	0.649	0.705
273	1.445	1.655	0.324	0.363	0.651	0.719
298	1.434	1.648	0.320	0.353	0.653	0.728
323	1.420	1.639	0.316	0.343	0.653	0.734
373	1.396	1.623	0.308	0.325	0.654	0.746
423	1.370	1.607	0.301	0.307	0.654	0.756
473	1.347	1.591	0.295	0.290	0.654	0.767
523	1.323	1.575	0.288	0.273	0.656	0.778
573	1.301	1.559	0.282	0.257	0.657	0.786
623	1.278	1.543	0.276	0.243	0.658	0.793
673	1.257	1.526	0.270	0.229	0.659	0.799
723	1.235	1.510	0.264	0.215	0.659	0.806
773	1.214	1.493	0.257	0.201	0.659	0.812
823	1.192	1.476	0.251	0.188	0.659	0.816
873	1.168	1.460	0.245	0.175	0.659	0.819
923	1.147	1.443	0.239	0.162	0.659	0.824
973	1.127	1.425	0.232	0.149	0.657	0.828
1023	1.108	1.409	0.226	0.137	0.656	0.834
1073	1.087	1.393	0.220	0.125	0.656	0.838
1093			0.202		0.656	
1105		1.382		0.117		0.840
1123	1.067					
1133	1.064	1.374*	0.201*	0.109*	0.656*	0.840*
1150						
1156						

Coefficientes de rigidez (c_{ij}) de Zr a varias temperaturas (10^{12} dyna/cm²).

La variación con la temperatura de las comprensibilidades adiabáticas paralelas y normales al eje c ($\beta_{||}$ y $\beta_{\perp}$), y la comprensibilidad volumétrica pueden computarse usando las relaciones:

$$\beta_{||} = \frac{c_{11} + c_{12} - 2 c_{13}}{c_{33} (c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2} \quad \beta_{\perp} = \frac{c_{33} - c_{13}}{c_{33} (c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}$$

$$\beta_{vol} = 2 \beta_{\perp} + \beta_{||}$$

Los módulos de Young y de corte

$$E_{\perp} = \frac{2c_{66} [c_{33} (c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2]}{c_{11} \cdot c_{33} - c_{13}^2}$$

$$E_{||} = \frac{c_{33} (c_{11} + c_{12}) - 2 c_{13}^2}{c_{11} + c_{12}}$$

$$G = \frac{c_{44}}{c_{66}}$$

se presentan en la Fig. 6.

EFEECTO HALL - PROPIEDADES MAGNETICAS

El efecto Hall como así mismo el efecto de magnetoresistencia en Zr fue estudiado por Berlincourt (34), Sus resultados, para muestras muy puras, se presentan en la Tabla X y Fig. 7, 8, 9.

TABLA X

T (°K)	R (cm ³ / coul.) x 10 ⁵		
4.2	x	x	x
77	-5.28	-1.47	-0.58
298.6	x	+1.30	+2.27
Muestra	1	2	3

x: casos en que R = R (H)

Del análisis de sus resultados concluye Berlincourt que la teoría semiclásica isotrópica de dos bandas es inadecuada para describir a la vez efecto Hall y magnetoresistencia con un único conjunto de parámetros, lo que no es sorprendente en vista de las simplificaciones invocadas en la teoría. En un trabajo más reciente y escueto, donde todo detalle experimental es omitido, Volkenshteyn y Galoshina (46) ignoran las reservas de Berlincourt y usando los resultados de aquél, calculan parámetros correspondientes a modelo semiclásico de dos bandas, en particular relación de movilidades de electrones y "holes".

II. ESTRUCTURA ELECTRONICA

La configuración electrónica del Zr es 4 d² 5 s²; en la Fig.10 puede observarse la zona de Brillouin característica de una red HCP, y la orientación correspondiente a los ejes en el espacio real (z perpendicular al plano del papel). Para visualizar con mayor facilidad las bandas de energía es conveniente ampliar la zona doble que se muestra en la Fig. 10; las bandas n y n+1 pueden así observarse.

La superficie de Fermi del Zr fue computada por Altman y Bradley (47) usando una aproximación celular y que está en estrecho acuerdo con los experimentos de de Haas-van Alphen realizados por Thorsen y Joseph (48). Los resultados de Altman y Bradley se aprecian en las fig.11, 12, 13, 14 y 15.

Recientemente los mismos autores (49) calcularon la estructura de bandas del Zr, donde el problema más serio consistió en la elección del potencial cristalino. Para ello

procuraron lograr consistencia sobre zonas de la tabla periódica, usando un procedimiento auto-consistente (Hartree - Fock) para el ión y agregando luego la contribución uniforme de electrones en la celda unitaria. En la Fig.16 se presentan los resultados de tal cálculo.

La superficie de Fermi resulta muy sensitiva a las alteraciones en autovalores de energía, y no existen aún suficientes datos experimentales para confrontar las predicciones descriptas.

En la Fig.17 se presenta la densidad de estados, también Altman y C.J. Bradley.

III. TEORIA DE ALEACIONES DE Zr

El objetivo final de una teoría electrónica de aleaciones es establecer una correlación explícita entre la estructura de los sólidos, desde un punto de vista cuántico, y las reglas empíricas que describen los diagramas de fase de equilibrio. Tal objetivo permanece aún distante en la situación actual del conocimiento, y si bien el progreso alcanzado es notable -particularmente en el caso de aleaciones de metales nobles- la comprensión del detalle de los diagramas de aleación de metales de transición es muy escasa. Ello está sin duda asociado a la formación de una capa d incompleta y una fuerte desviación respecto al modelo de electrones casi libres (50).

La falta de una teoría general que permita la explicación de los resultados experimentales y la predicción teórica del equilibrio de aleaciones binarias es en cierta medida compensada por las estimaciones cualitativas (y semicuantitativas) que permiten las "Reglas de Hume-Rothery" (51).

En los renglones que siguen se presentan aquéllas propiedades del Zr y sus aleaciones binarias que son relevantes en términos de las antedichas reglas de Hume-Rothery.

1) Tamaño atómico

En la fase hcp del Zr, estable por debajo de aproximadamente 860°C , la relación c/a es de 1,589, de modo que, si usando un modelo de esferas rígidas, se toma el tamaño atómico como la distancia media entre vecinos próximos, resulta ser aquél de 3,179 Å. Este tamaño es anormalmente grande, por cuanto el correspondiente a la fase β (bcc) extrapolado a 25°C es de aproximadamente 3.12 Å. Esta aseveración descansa sobre estudios dilatométricos que dan cuenta de una contracción lineal de 0.2% en el cambio de fase $\alpha \longrightarrow \beta$, en tanto que un modelo de esferas rígidas predice un incremento lineal de alrededor de 3% para la transición hcp $\longrightarrow$ bcc. De modo pues, que a la temperatura de transformación el tamaño atómico del Zr es casi 4% mayor en la fase α que en la fase β .

El tamaño del átomo de Zr en fase α puede estar asociado a una superposición ("overlap") de la superficie de Fermi en la zona vecina, y de tal modo resultaría particularmente sensible a la presencia de elementos de aleación que alteren la relación electrón/átomo. Un proceso de esta naturaleza es conocido en aleaciones de Al (52).

La elevada compresibilidad del Zr- α está sin duda asociada al tamaño atómico y puede por ende alterarse por agregado de aleantes que modifiquen la densidad electrónica.

2) Tamaño iónico relativo

Se entiende por tal la relación de la distancia interatómica al tamaño del ión, de valencia normal. El ión Zr es normalmente tetravalente, perdiendo el átomo con facilidad dos electrones 4d y 5s. Este tamaño iónico relativo es de 1,83 para el Zr y resulta menor que el de todo otro metal de transición de los grupos 4, 5 y 6, e inclusive Al y Mg, con respecto a los cuales el núcleo iónico del Zr es relativamente grande.

3) Valencia

Como se dijo en el precedente párrafo, el Zr es tetravalente, existiendo escasos compuestos (inestables) de menor valencia. Este carácter tetravalente se acentúa a altas temperaturas (fase β), por cuanto el menor volumen atómico favorece un enlace más débil de los electrones de valencia.

4) Polarizabilidad y tipo electroquímico

El Zr es netamente electropositivo, con un valor de +1.6 respecto al H, y tiende por ello a formar compuestos estables, salvo con metales alcalinos y Al.

La polarizabilidad del Zr, aunque doble de la del Ti, no juega por lo corriente un rol importante en la formación de compuestos intermetálicos (53).

5) Discusión de los factores teóricos

Como se ha dicho más arriba, la estructura electrónica del Zr es (como en todo otro elemento) responsable de sus propiedades como constituyente de una aleación binaria. Lamentablemente, la estructura electrónica de los metales de transición es extremadamente compleja, con superficies de Fermi que pasan a través de las bandas s y d (47).

Desde el punto de vista de la aplicación de las reglas de Hume-Rothery y en particular aquella que preve considerable solubilidad sólo cuando los tamaños atómicos no difieran en más de 15%, puede ser importante la diferencia de tamaños en las fases α y β . En la Fig. 18 se listan los elementos que se encuentran en el rango favorable para cada una de ambas fases, tomando como parámetros de red del Zr- β los extrapolados a temperatura ambiente.

En general, los límites de solubilidad coinciden aceptablemente con los esperados conforme al criterio de tamaño atómico.

La diferencia de radios iónicos parece explicar la mayor solubilidad de Zn y Cd respecto a Mg en Zr- β , en tanto que la diferencia de estructuras cristalinas desempeña ciertamente un papel importante limitando la solubilidad de elementos que, como W, Mo, U, tienen un tamaño favorable y son muy solubles en Zr- β pero insolubles en Zr- α .

El efecto de valencia contribuye a la baja solubilidad de Al, Be e In en Zr. El carácter electroquímico del Zr no evidencia claramente preponderancia alguna, ya que forma numerosos compuestos con sus vecinos próximos (en electronegatividad): Ba, Al, Si, Ge, Sn. Un rol preponderante corresponde sin duda a la zona de Brillouin y la superficie de Fermi, como es aparente en virtud de la general adaptabilidad de la fase β (comparada con la fase α) para formar soluciones sólidas.

El papel de la densidad de estados en algunas aleaciones de Zr y metales de transición ha sido someramente discutido por Nemnovov (54), quien concluye que, para esta clase de aleaciones, la forma de la banda d no sufre modificaciones importantes y por ende la formación de una solución sólida se acompañará solamente de un cambio en la concentración electrónica.

En general, un modelo de bandas rígidas parece ser inadecuado para describir el comportamiento del Zr y sus aleaciones.

REFERENCIAS

- (1) K.H. WIEDEMAN. Metall (alemán) 21, 113-120, 1967; id. 21, 1042-47, 1967; id. 22, 38-42, 1968.
- (2) R.B. RUSSEL. Jour. Applied Physics, 24, 232, 1953.
- (3) G.B. SKINNER y H.L. JOHNSTON. Jour.Chem.Phys. 21, 1383, 1953.
- (4) P. DUWEZ. Trans. AIME, 191, 765, 1951.
- (5) E.E. HAYES y A.R. KAUFMAN. Zirconium and Zr alloys (ASM), pag.241, Celeveland, 1953.
- (6) A.D. SCHWOPE. Ref. (5), pag. 292.
- (7) J.C. UY y A.A. BURR. Trans. AIME, 236, 1009, 1966.
- (8) E.S. FISHER y C.J. RENKEN, Phys.Rev. 135, 2A, 482, 1964.
- (9) H.K. ADENSTEDT. Trans. ASM, 44, 949, 1952.
- (10) P. LEHR. Nouveau traite de chimie mineral (R. Pascal, editor), vol. IX, pag. 321, Masson, 1963.
- (11) R.M. TRECO. J. Metals 5, 344, 1953.
- (12) H.E. SWANSON y R.K. FUYAT. Nat.Beau.Std. (USA), circ. 539, 2, 11, 1953.
- (13) J.H. DE BOER y J.D. FAST. Rec.Trai.Chimie 59, 161, 1940.
- (14) G.B. SHINER y H.L. JOHNSTON. J.Chem.Phys. 21, 1383, 1953.
- (15) J. GOLDAK et.al. Phys.Rev. 144, No.2, 478, 1966.
- (16) J.K. DEARDORF y E.P. HAYES. J. Metals 9, 509, 1956.
- (17) O. KUBACHIEWSKI y E.L. EVANS. Metallurgical Physico-Chemistry (pag.304), Pergamon Press, 1956.
- (18) L.L. QUILL (Ed.). The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials (chapter 3). McGraw Hill, 1950.
- (19) G.B. SHINNER y col. J.Am.Chem.Soc. 73, 174, 1951.
- (20) J.P. COUGHLIN y E.G. KING. J.Am.Chem.Soc. 72, 2262, 1950.
- (21) International Critical Tables of Data, Vol. 4, pag. 237
- (22) R.P. GUPTA y B. DAYAL. Phys.Stat.Solidi 13, 267, 1966.

- (23) International Critical Tables, I-Z-1, pag. 239.
- (24) G. BING y col. Rept. BMI. 65 - abril 16, 1951.
- (25) G.B. SKINNER y H.L. JOHNSTON. J.Am.Chem.Soc. 73, 4549, 1951.
- (26) F.M. JAEGER y W.A. VEEMSTRA. Rec.Trav.Chim. 53, 917, 1934.
- (27) R.B. RUSSEL. J. Metals, 6, 1045, 1954.
- (28) G. SHINODA. Mem. Coll. of Science, Kyoto University, A-17, 27, 1934.
- (29) R.K. McGEARY y B. LUSTMAN. Trans. AIME, 191, 994, 1951.
- (30) J.H. DE BOER y J.D. FAST. Z.Anorg.Chem. 187, 193, 1930.
- (31) L.A. COOK, L.S. CASTLEMAN y W.E. JOHNSON. WAAD Rep. Dec.25, 1950.
- (32) L. RENUCCI. Comp.Rend.Acad.Sci. 264, 2012, 1967.
- (33) A. DESALVO. T.Nucl.Mat. 20, No.1, 108, 1966.
- (34) T.G. BERLINCOURT, Phys. Rev. 114, 969, 1959.
- (35) P.W. BRIDGMAN. Proc.Am.Acad. Arts.Sci. 81, 165, 1952.
- (36) B. LUSTMAN y F. KERZE (Ed.). Metallurgy of Zr, McGraw Hill, 1955.
- (37) C. ZWIKKER. Physik Zeit. 30, 578, 1929.
- (38) J.H. DE BOER. Ind.Eng.Chem. 19, 1256, 1927.
- (39) Ref. (37), pag. 155.
- (40) L.N. DOBRETISOV y T.L. MATSKEVICH. Sov.Phys., Tech.Phys. (Eng.) 11, No.8, 1081, 1967.
- (41) A.D. SCHWOPE y G.T. MUEHLENKAMP. Rep. BMI. 23/IV/1950.
- (42) M.B. REYNOLDS. Trans. ASM, 45, 839, 1953.
- (43) R.G. NELSON y col. Bureau of Mines Rep. Invest. 5063, junio 1964.
- (44) P.W. BRIDGMAN. Proc.Am.Acad. Sci. 63, 347, 1928.
- (45) P.W. BRIDGMAN. Proc.Am.Acad. Sci. 76, 55, 1948.
- (46) N.V. VOLLKENSHTEYN y E.U. GALOSHINA. Phys Met.Metall. 20, No.3, 166, 1965.
- (47) S.L. ALTMAN y C.J. BRADLEY. Phys.Rev. 135, A1253, 1964.

- (48) A.C. THORSEN y A.S. JOSEPH. Phys.Rev. 131, 2078, 1963.
- (49) S.L. ALTMAN y C.J. BRADLEY. Proc.Phys.Soc. 92, 764, 1967.
- (50) D.F. GIBBONS. Electron Theory of Metals, en "Physical Metallurgy". (R.W. Cahn Ed.) North Holland 1965, pag. 71.
- (51) R. SMOLUCHOWSKI, ref. (36), pag. 432.
- (52) W. HUME-ROTHERY y G.V. RAYNOR. Proc.Phys.Soc. 177A, p.27, 1940.
- (53) G.V. RAYNOR. Phil.Mag. 26, 152, 1938.
- (54) S.A. NEMNOVOV. Fiz.Met.Metalloved, 19, No.4, 550-68, 1965.

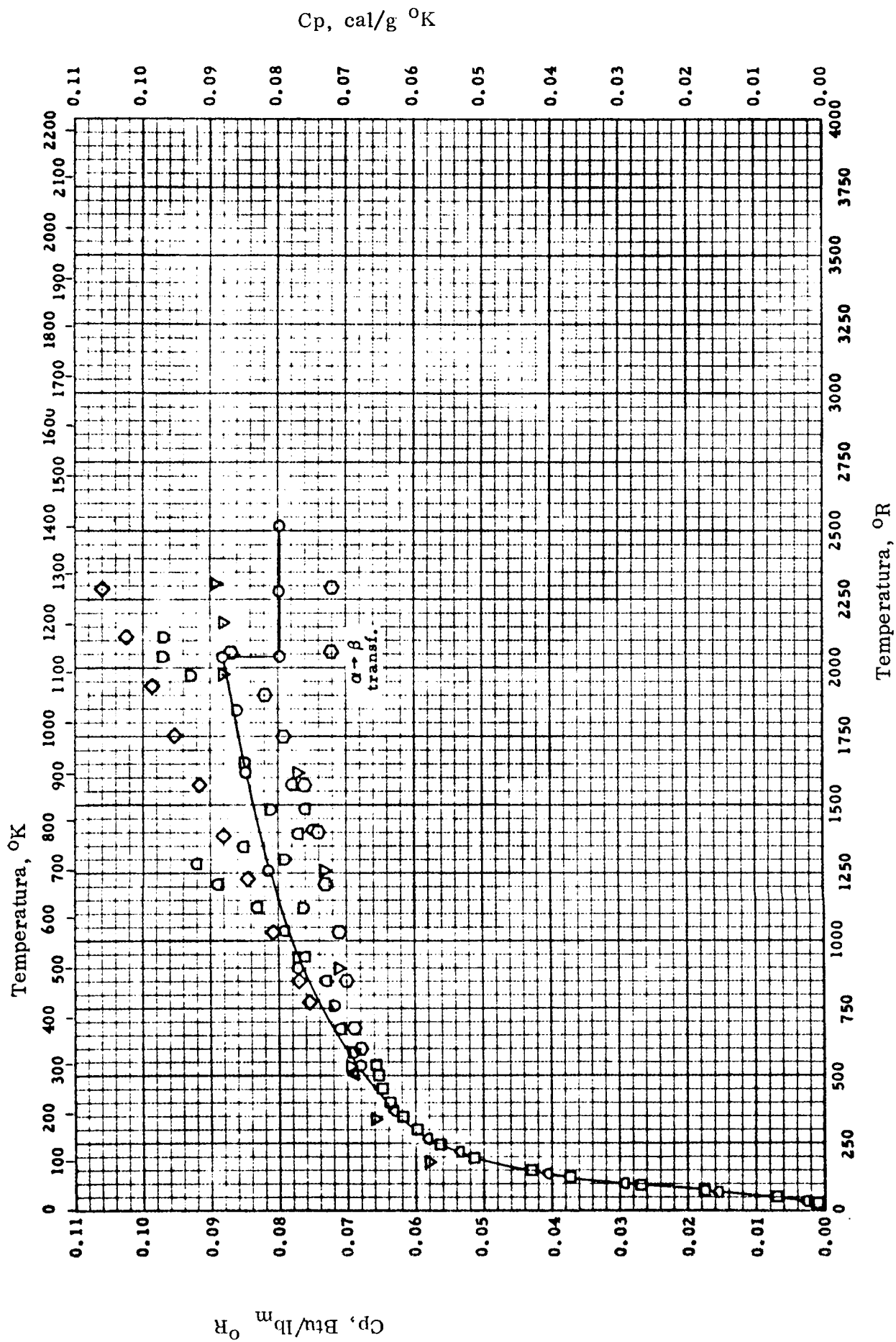


FIGURA 1

Calor específico C_p en función de la temperatura

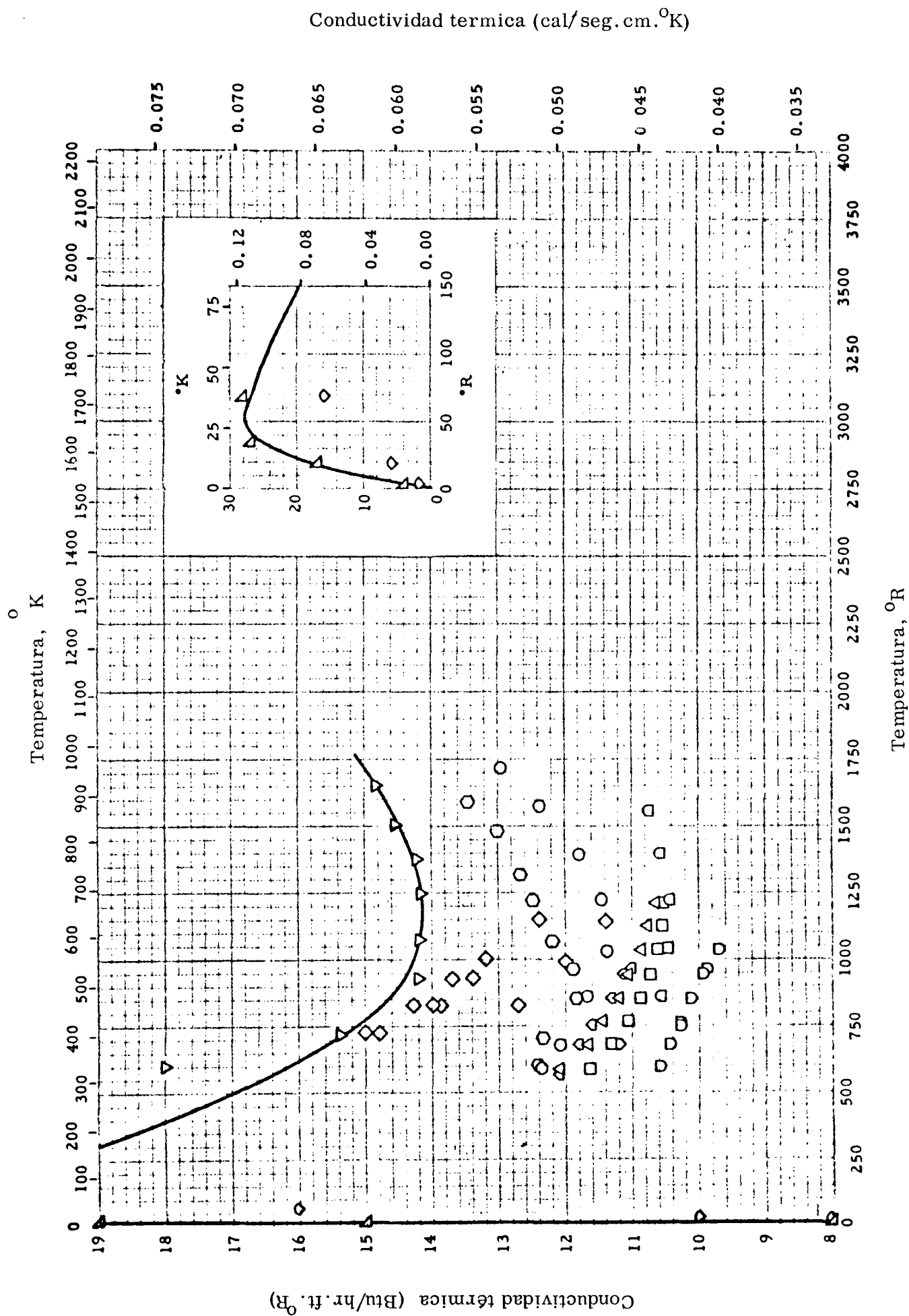


Fig. 2: Conductividad térmica del Zr

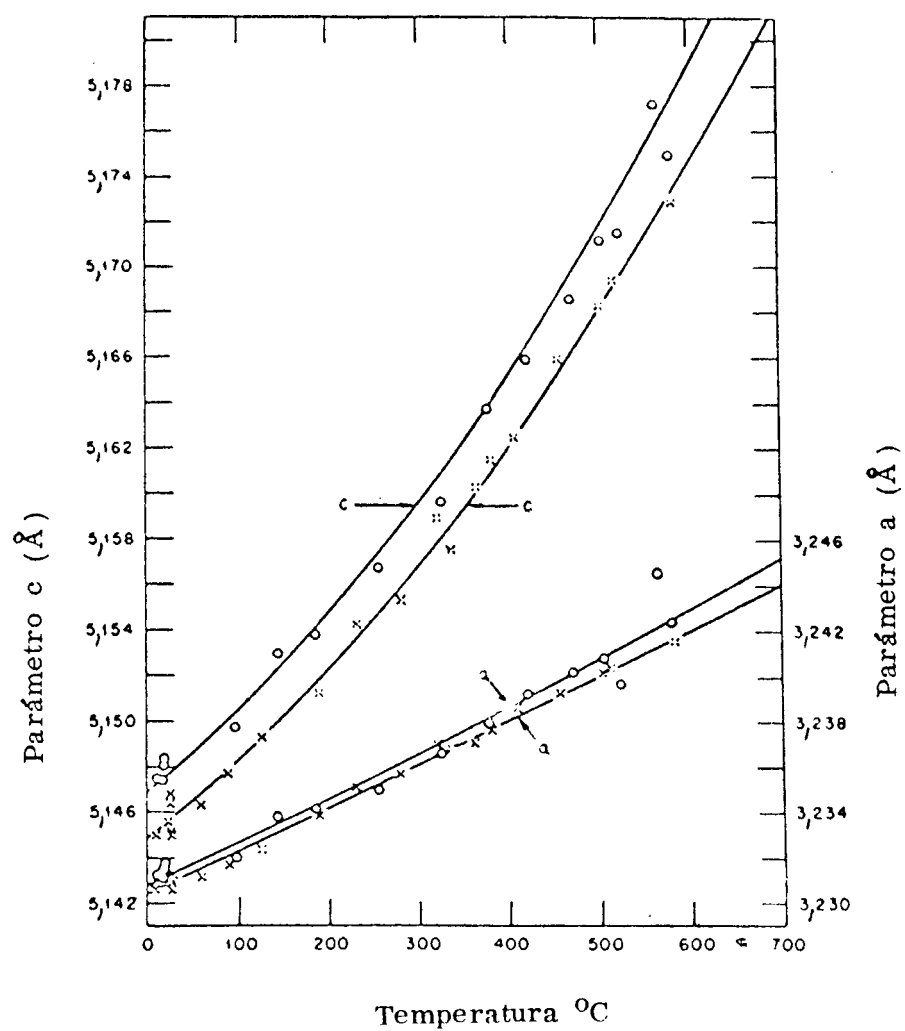


FIGURA 3 - Influencia de la temperatura sobre los parámetros de red del Zr - α
 - o : Zr con 0.005 % de Hf.; x : Zr con 1,2% de Hf.

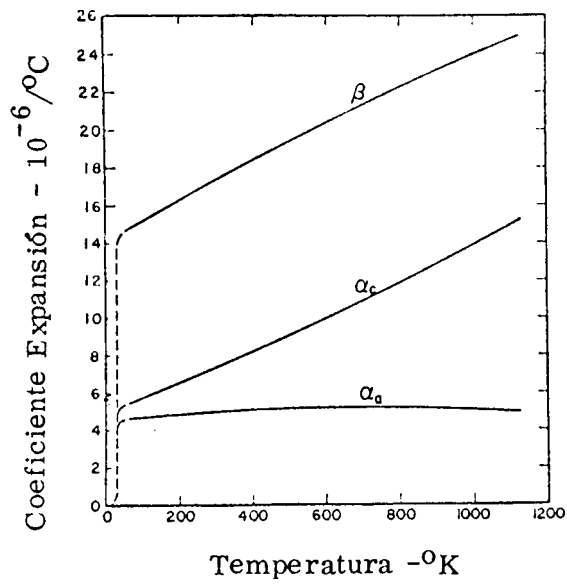


FIGURA 4 - Coeficiente de expansión térmica del Zr.

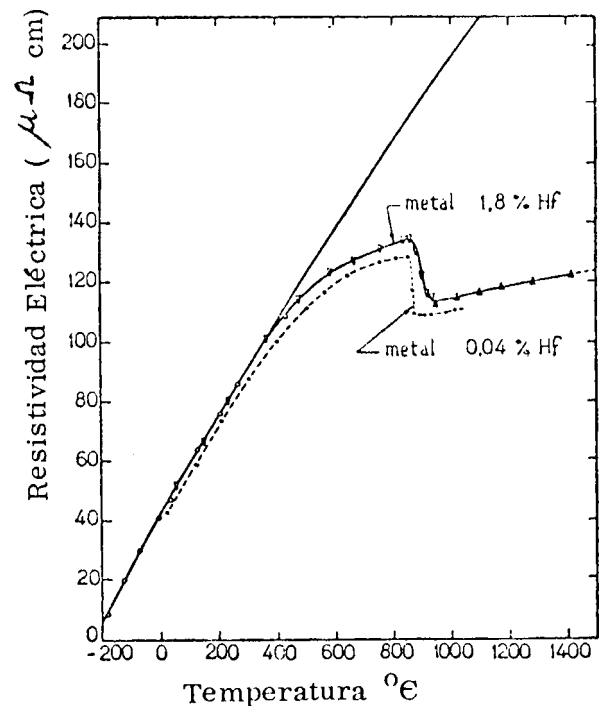


FIGURA 5 - Resistividad eléctrica

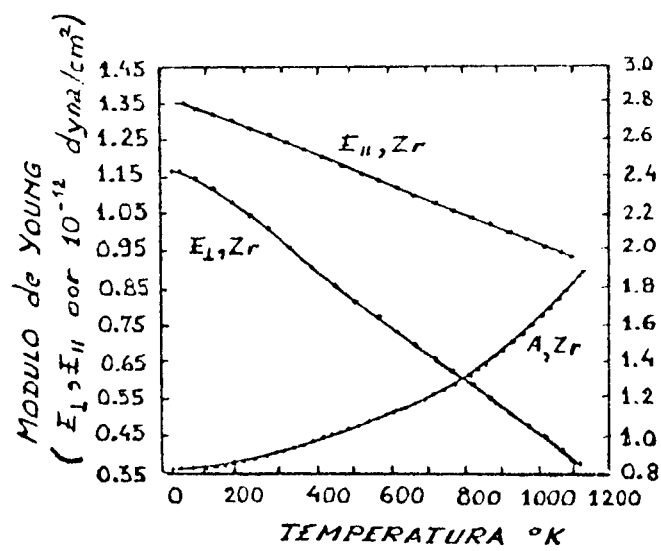


FIGURA 6

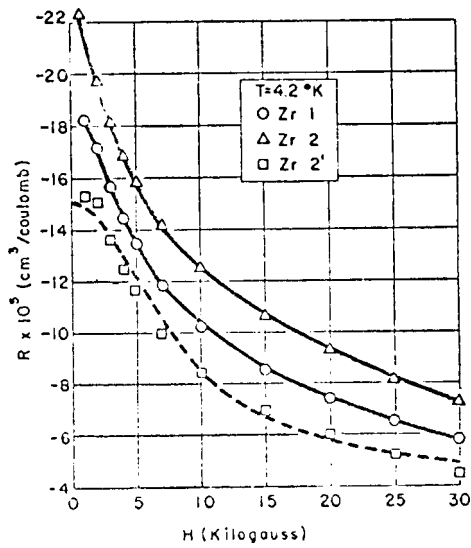


FIGURA 7

Coeficiente de Hall en función del campo magnético, a 4.2°K . La línea de puntos indica un ajuste conforme a la teoría de dos bandas de los datos Zr 2'.

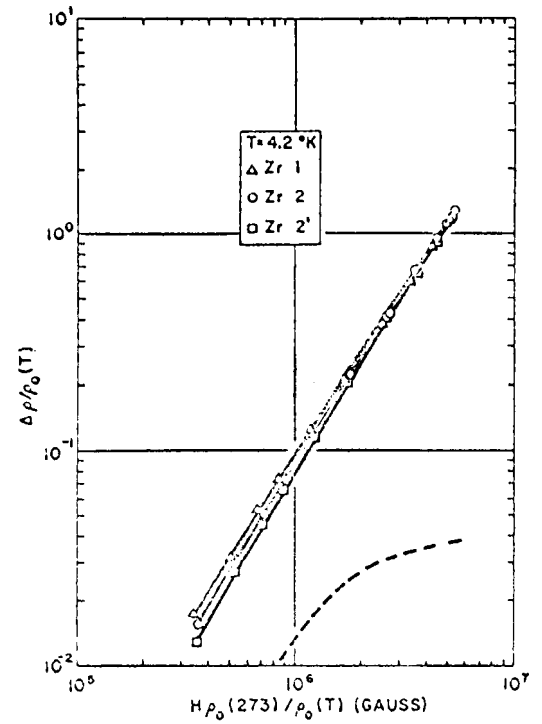


FIGURA 8

Magneto-resistencia en Zr a 4.2°K . La línea punteada se calculó usando un modelo de dos bandas.

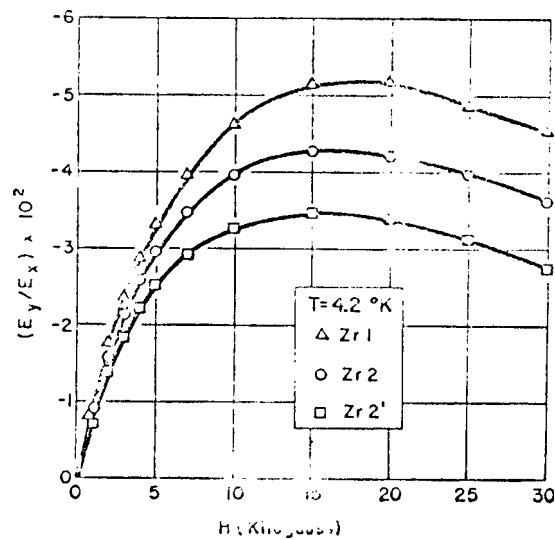


FIGURA 9

E_y/E_x en función del campo magnético a 4.2°K .

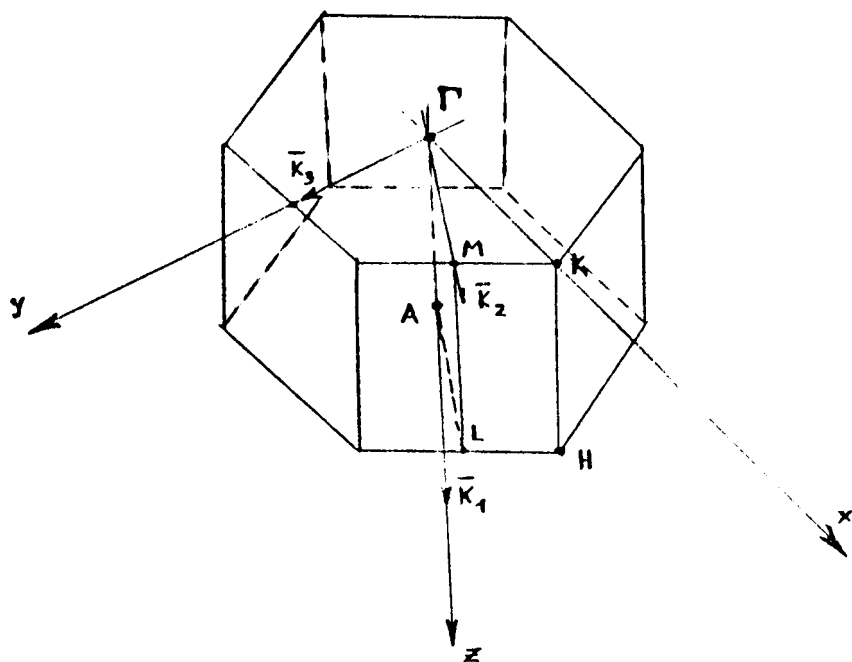


FIGURA 10

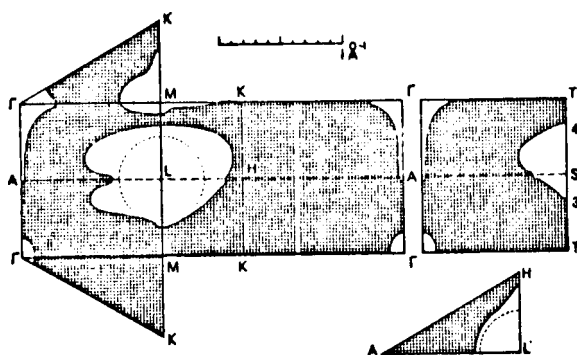


FIGURA 11 - Tercera y cuarta bandas de energía.

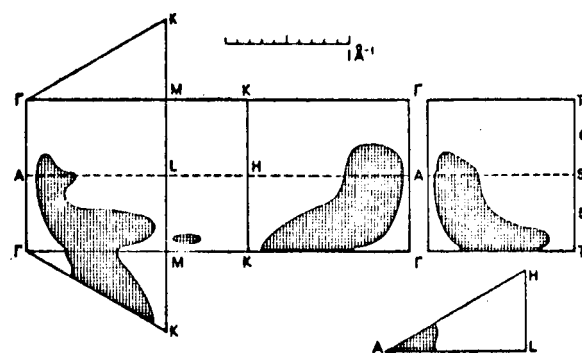


FIGURA 12 - Quinta y sexta bandas de energía.

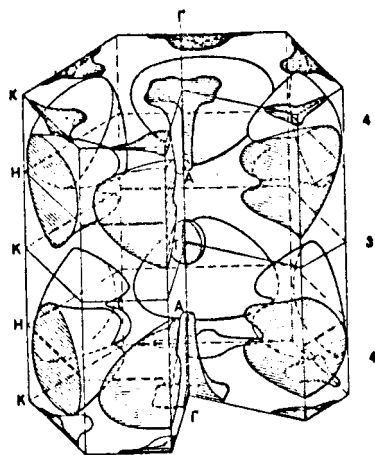


FIGURA 13
Superficie de Fermi para las bandas tercera y cuarta. Los volúmenes encerrados por las superficies contienen huecos. -

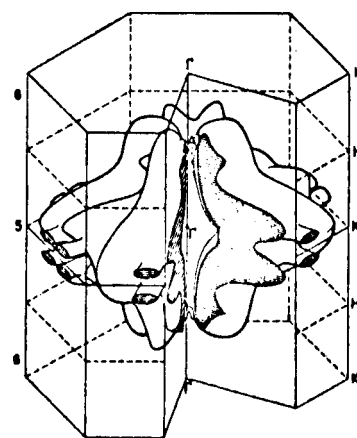


FIGURA 14
Superficie de Fermi para las bandas quinta y sexta. Los volúmenes encerrados contienen electrones. -

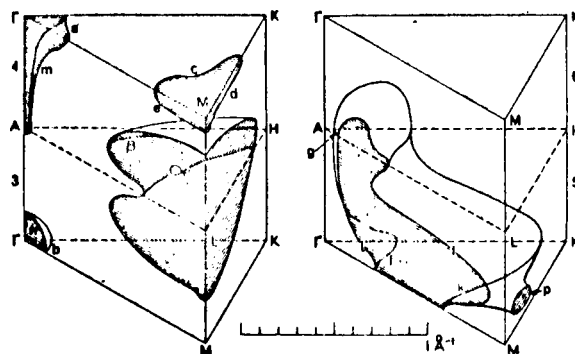


FIGURA 15
Orbitas correspondientes al esquema de doble zona. -

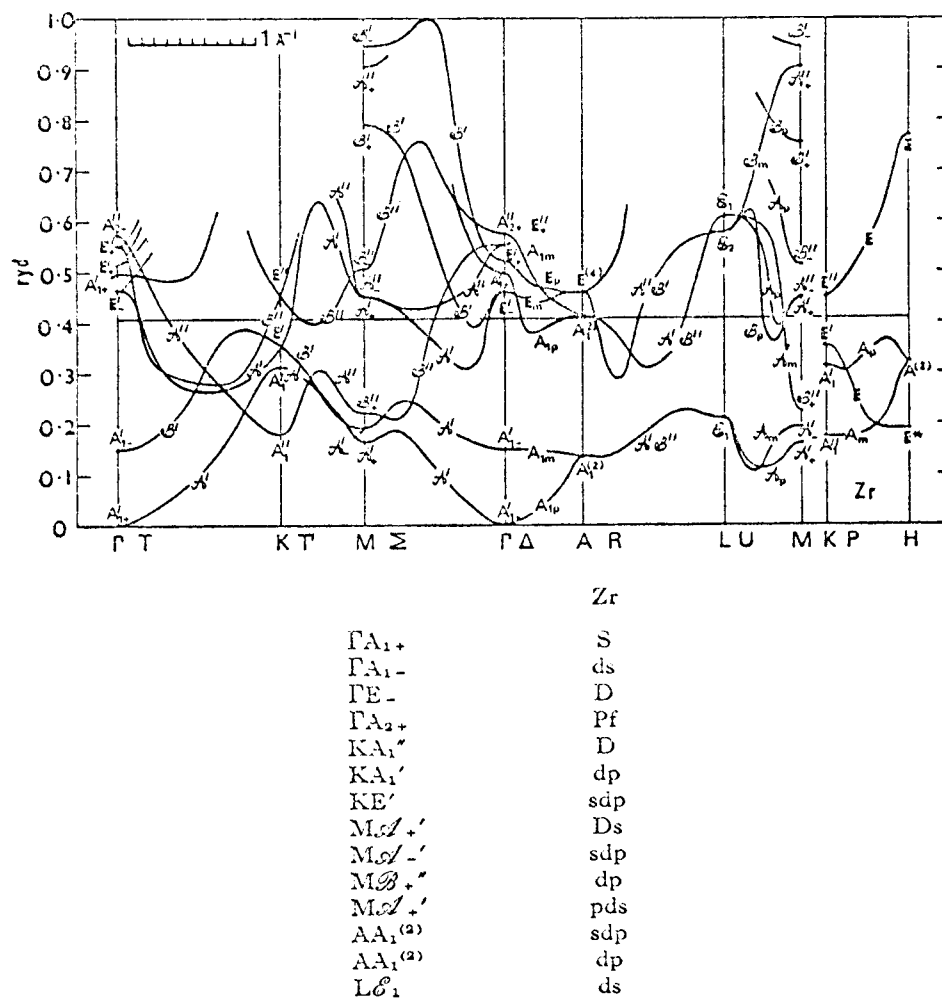


FIGURA 16 - Diagrama de bandas y naturaleza de las funciones de onda en Zr. -

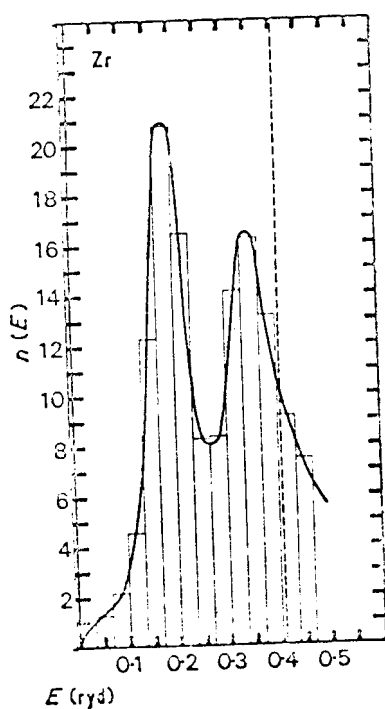


FIGURA 17 -
Densidad de estados $n(E)$ en Zr. -

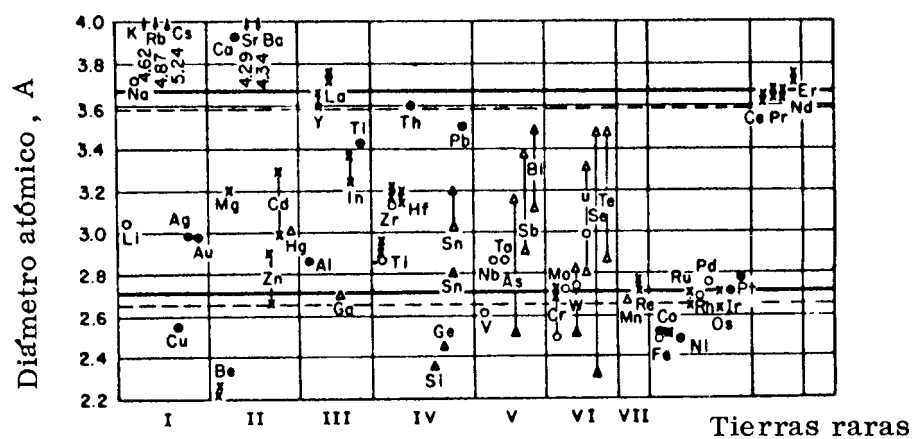


FIGURA 18

Rango de factor de tamaño favorable
para solución sólida en Zr. o-BCC;
● -FCC; x-exagonal o tetragonal.