

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1978

01.78.31

CNEA-NT 1/78

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

ALEACIONES BINARIAS DE CIRCONIO
DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO

R. Versaci

BUENOS AIRES
1978

RESUMEN

En el presente trabajo se analizaron los diagramas binarios Zr-X, clasificandolos en tres clases de acuerdo al tipo de transformación existente.

Además se recopiló información sobre la valencia asignada a los distintos elementos, estructura de los compuestos, parámetros de red, transformación alfa/beta, estabilidad de las fases y datos termodinámicos.

ABSTRACT

Binary Zirconium Alloys Phase Diagrams

In the present work there were analyzed the binary diagrams for Zr-X type alloys. According to the type of transformation existent they were classified in three classes.

Further information about structure, lattice parameters, alpha/beta transformation, phase stability, valency and thermodynamical datae was also compiled.

INTRODUCCION

En las aleaciones utilizadas en reactores de uranio natural, desde el punto de vista metalúrgico, se exigen buenas propiedades mecánicas y de corrección además de una baja sección de captura neutrónica. Las aleaciones de base circonio satisfacen estos requerimientos.

Para el conocimiento de las actuales y futuras aleaciones de circonio de uso nuclear es fundamental determinar el efecto que produce el agregado de distintos aleantes.

Por esa razón, en esta revisión se clasificaron los diagramas de equilibrio binarios. Esto es de importancia para entender y predecir las propiedades mecánicas de las aleaciones binarias y a partir de ellas las de mayor número de componentes. Conocer qué elementos elevan o deprimen la temperatura de transformación alfa/beta conjuntamente con los que dan origen a la formación de precipitados que la hacen tratable térmicamente permiten predecir estas propiedades. Además, con el propósito de ser utilizados en la teoría de aleaciones se recopiló la información existente sobre la valencia de los distintos elementos, estructura de los compuestos, parámetros de red, transformación alfa/beta, estabilidad de las fases y datos termodinámicos.

AGRADECIMIENTOS.

Al Ing. J. Kittl quien sugirió y guió la realización de esta revisión y al Dr. C. Rodriguez por la lectura crítica de la misma.

1 - CLASIFICACION DE LOS DIAGRAMAS BINARIOS DE ALEACIONES DE CIRCONIO.

Se analizaron los diagramas binarios de Zr-X, para pequeños porcentajes atómicos del aleante. (Hansen, M.⁽¹⁾ ; Elliott, R.⁽²⁾ ; Shunk, F.⁽³⁾)

Para realizar esta clasificación se tomo como modelo la propuesta por Pultsin⁽⁴⁾ para aleaciones de Titanio. De acuerdo con esta los diagramas se dividen en tres clases (Fig.1):

CLASE I: los diagramas con una transformación isomorfa.

CLASE II: los diagramas peritectoides.

CLASE III: los diagramas eutectoides.

Estas clases a su vez se encuentran divididas en grupos, la Clase I en dos grupos:

Grupo 1: Diagramas que muestran solubilidad total en las fases alfa y beta. Este grupo incluye aleaciones de circonio con Ti y Hf.

Grupo 2: Diagramas que muestran solubilidad total en la fase beta y limitada y variable en la fase alfa. Este grupo incluye aleaciones de circonio con Nb, Ta y H.

La clase II se encuentra dividida en tres grupos:

Grupo 1: Diagramas que muestran solubilidad limitada y variable en las fases alfa y beta. Forman este tipo de diagramas las aleaciones de circonio con Al, Bi, In, Pb y Sn.

Grupo 2: Diagramas que muestran solubilidad amplia y variable en las fases alfa y beta. Este tipo de diagrama lo forma el circonio con el Cd.

Grupo 3: Diagramas que muestran solubilidad limitada y variable en las fase beta y casi constante en la fase alfa. Este grupo incluye aleaciones de circonio con N, O y Sb.

La clase III se encuentra dividida en dos grupos:

Grupo 1: Diagramas que muestran solubilidad limitada y variable en las fases alfa y beta. Forman este tipo de diagramas las aleaciones de circonio con Ag, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Mn, Mo, Pt, V, W, Zn y Be.

Grupo 2: Diagramas que muestran solubilidad limitada y variable en la fase alfa y solubilidad total en la fase beta. Forman este tipo de diagrama con el circonio el H, Nb y Ta.

Si bien el Nb y Ta se los puede considerar incluidos dentro de la clase III, se los ubicó en la clase I, dado la solubilidad total en la fa-

se beta que los caracteriza.

1.1 - CLASE A LA CUAL PERTENECEN LOS DIAGRAMAS, SEGUN EL GRUPO DE LA TABLA PERIODICA EN EL CUAL SE ENCUENTRA EL ALEANTE.

Los elementos de los grupos IVE, VB excepto el V, forman diagramas de la clase I.

Los elementos analizados de los grupos IIIA, excepto el Ga, IVA y VA forman diagramas de la clase II.

Los elementos analizados de los grupos IB, IIB, VIB, VIIB y VIII forman diagramas de la clase III.

En la Fig.1b se observa la ubicación en la Tabla Periodica de los distintos elementos considerados, según sea la clase a la cual pertenece el diagrama que forma con el circonio.

1.2 - RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS Y LA CLASIFICACION DE LOS DIAGRAMAS.

Se trató de correlacionar las propiedades físicas de los elementos con la clasificación realizada para los diagramas de equilibrio.

Para ello se tabularon propiedades de los elementos, en la Tabla I, se ubicaron el radio atómico, el radio iónico, la electronegatividad y la estructura electrónica.

Utilizando las reglas de Hume-Rothery para aleaciones binarias, se trató de interpretar los diagramas de equilibrio analizados.

En la Fig.2 se observa un gráfico de la diferencia de electronegatividad vs. la clase asignada a cada elemento, en este caso no hay una correlación.

En un gráfico de la clase vs. el porcentaje de diferencia de radio atómico, calculado según la formula:

$$\% \text{ dif. radio atómico} = \frac{(d_{\text{Zr}} - d_{\text{x}})}{d_{\text{Zr}}} \times 100$$

d_{Zr} : radio atómico del circonio.

d_{x} : radio atómico del aleante.

En este caso (Fig.3) se observa una correlación, los elementos de la clase III están ubicados en el rango (-10 a -30), los elementos que forman con el circonio diagramas de equilibrio correspondientes a la clase II están ubicados en el rango (-2 a +10), excepto el Al.

Los elementos que forman con el circonio diagramas de la clase I, están ubicados en el rango (-5 a -10).

Esta correlación no se observa si en lugar de utilizar los radios atómicos, se utilizan los radios iónicos, estos últimos están relacionados con las nuevas soluciones intersticiales. Regla de Hägg modificada, que se observa en la Fig.5.

Si se grafica la clase vs. el número de electrones de la última capa (Fig.4), los elementos que tienen 4 ó 5 electrones forman con el circonio diagramas de equilibrio de la clase I. Los que tienen entre 5 y 12 electrones forman diagramas que pertenecen a la clase III. Los que tienen 12 o mas electrones, excepto el Al, forman diagramas de la clase II.

En la Tabla II se ubicaron las diferencias porcentuales de tamaño atómico en forma creciente y las solubilidades correspondientes en las fases alfa y beta.

Los elementos que tienen una relación de tamaño favorable, tienen alta solubilidad en las fases alfa y beta. Salvo el caso del Sb que surge como una singularidad. Otra singularidad es la diferencia de solubilidad en la fase alfa entre el Ti y el Nb y Ta, mientras el Ti tiene solubilidad total en la fase alfa, la del Nb y Ta es solamente del uno por ciento. Esta diferencia de solubilidad se debe posiblemente a la diferencia de estructura.

2 - VALENCIAS DE LOS DISTINTOS ELEMENTOS.

La valencia del circonio no está perfectamente determinada y tampoco se sabe si es la misma en ambas fases.

En general se acepta como valencia del circonio en ambas fases el valor de cuatro.

Tampoco está determinada la valencia de los elementos disueltos en circonio. En el caso de los elementos de transición es posible que la valencia varíe con la concentración.

A continuación se citan las valencias asignadas por distintos autores:

Elemento	química	Panda(6)	Pauling (7)	Barrett y (7)	Engel-Brewer(8)		
				Massalsky	bcc	fcc	hcp
Ag	1	1	5,56	1			
Al	3	3	3	3			
Au	1	1	5,56	1			
Be	2	1	2	2			

Bi	3;5	3	1,56	5			
Cd	2	2	4,56	2			
Co	2;3	9	6	0		7	5
Cr	3;6	6	6		6		
Cu	1;2	1	5,56	1			
Fe	2;3	8	6	0	4	8	6
Ga	1;3	1	3,56	3			
Ge	2;4	2	2,56	4			
In	1;3	1	3,56	3			
Mo	4;6	6	6		6		
Mn	2;7	7	6		5		
Nb	5	7	5		5		
Ni	2;3	10	6	0			
Sb	-3;5	3	1,56	5			
Si	-1;4	2	2,56				
Sn	2;4	4	2,56	4			
Pb	2;4	2	2,56	4			
Pt	2	0	6	0		6	
Ta	5	5	5		5		
Ti	2;5	4	4		4	4	
V	3;5	5	5		5		
W	4;6	6	6		6		
Zn	2	2	4,56	2			
Y	3	3	3		3	3	
Zr	4	4	4		4		4

Si se calcula la concentración electrónica, utilizando las valencias asignadas por Pauling, mediante la formula:

$$c.e. = \frac{V_{\text{solvente}} (100 - X) + X V_{\text{solute}}}{100}$$

V; valencia.

X: % atómico de soluto.

Existe una cierta correlación entre la concentración electrónica y el límite de solubilidad en la fase alfa, como se puede observar en la Tabla III. En cambio esta correlación no es observada si se considera la concentración electrónica y la estructura.

TABLA I

elemento	r, atómico	r. iónico	electrone- gatividad	estructura electronica
Ag	1,44	1,25(+1)	1,9	(Kr) $4d^{10}5s^1$
Al	1,43	0,50(+3)	1,5	(Ne) $3s^23p^1$
Au	1,44	1,37(+1)	2,4	(Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^1$
Be	1,12	0,31(+2)	1,5	$s^2 2s^2$
Bi	1,70	0,75(+5)	1,9	(Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Cd	1,54	0,97(+2)	1,7	(Kr) $4d^{10}5s^2$
Co	1,25	0,78(+2)	1,8	(Ar) $3d^74s^2$
Cr	1,27	0,69(+3)	1,6	(Ar) $3d^54s^1$
Cu	1,28	0,96(+1)	1,9	(Ar) $3d^{10}4s^1$
Fe	1,26	0,76(+2)	1,8	(Ar) $3d^64s^2$
Ga	1,41	0,62(+3)	1,6	(Ar) $3d^{10}4s^24p^1$
Ge	1,37	0,53(+4)	1,8	(Ar) $3d^{10}4s^24p^2$
In	1,66	0,81(+3)	1,7	(Kr) $4d^{10}5s^25p^1$
Mo	1,39	0,68(+4)	1,8	(Kr) $4d^53s^1$
Mn	1,26	0,80(+2)	1,5	(Ar) $3d^54s^2$
Nb	1,46	0,70(+5)	1,6	(Kr) $4d^45s^1$
Ni	1,24	0,78(+2)	1,8	(Ar) $3d^84s^2$
Sb	1,59	0,62(+5)	1,9	(Kr) $4d^{10}5s^25p^3$
Si	1,32	0,41(+4)	1,8	(Ne) $3s^23p^2$
Sn	1,62	0,71(+4)	1,8	(Kr) $4d^{10}5s^25p^2$
Pb	1,75	0,84(+4)	1,8	(Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Pt	1,38	0,52(+2)	2,2	(Xe) $4f^{14}5d^{10}$
Ta	1,46	0,73(+5)=	1,5	(Xe) $4f^{14}5d^36s^2$
Ti	1,47	0,90(+2)	1,5	(Ar) $3d^24s^2$
V	1,34	0,74(+3)	1,6	(Ar) $3d^34s^2$
W	1,39	0,64(+4)	1,7	(Xe) $4f^{14}5d^46s^2$
Zn	1,38	0,74(+2)	1,4	(Ar) $3d^{10}4s^2$
Zr	1,60	0,80(+4)	1,4	(Kr) $4d^25s^2$
Y	1,8	0,93(+3)	1,3	(Kr) $4d^15s^2$

TABLA II

Elemento	%dif. atómica	%dif. iónica	R_A/R_B	solubilidad(alfa) (1,2,3,5)	solubilidad(Beta)
Sb	-0,6	22,5	1,006	0,6	4,4
Sn	+1,3	11,3	0,988	7	17
Cd	-3,8	+21,3	1,039	17,5	21
In	+3,8	+ 1,3	0,964	10,1	--
Bi	+6,3	- 7,5	0,941	3,5	14
Ti	-8,1	+12,5	1,088	completa	completa
Ta	-8,8	- 8,8	1,096	1	completa
Nb	-8,8	-12,5	1,096	1	completa
Pb	+9,4	+ 5	0,914	6	--
Ag	-10	+56,3	1,111	1,1	20
Al	-10,6	+37,5	1,119	11	26
Y	+12,5	+16,3	0,889	0,6	--
Mo	-13,1	-15	1,151	0,2	21
W	-13,1	-20	1,151	0,25	4
Zn	-13,8	- 7,5	1,159	1	20,1
Ce	-14,4	-33,8	1,168	0,5	--
V	-16,3	- 7,5	1,194	0,5	16,5
Si	-17,5	48,8	1,212	0,3	0,63
Cu	-20	+20	1,250	0,3	5,3
Cr	-20,6	-13,8	1,260	1	7,5
Mn	-21,3	0,0	1,270	1	10,2
Fe	-21,3	- 5	1,270	0,03	6,8
Co	-21,9	- 2,5	1,280	0,3	3,4
Ni	-22,5	+ 2,5	1,290	1	2,9
Be	-30	-61,3	1,429	1	3
H				6	--
O				29,2	10,4
K				25	5

TABLA II

Elemento	solubilidad(alfa)	valencia de Pauling	c.e.
Al	11	3	3.890
Sn	7	2,56	3.899
Pb	6	2,56	3.914
Bi	3,5	1,56	3.915
Sb	1,9	1,56	3.954
Ce	0,5	2,56	3.993
Y	0,6	3	3.994
Ti	total	4	4.000
Fe	0,03	6	4.001
Mo	0,2	6	4.004
W	0,25	6	4.005
Cu	0,3	5,56	4.005
Co	0,3	6	4.006
Ta	1	5	4.010
Nb	2	5	4.020
Cd	17,5	4,56	4.098

3 - ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA

El circonio tiene a alta temperatura una fase beta (bcc) y a baja temperatura una fase alfa (hcp).

fase	estructura	parámetros de red (Å)
alfa	hcp	$a = 3,23$; $c = 5,15$; $c/a = 1,59$
beta	bcc	$a = 3,59$

El tamaño de los intersticios es:

estructura bcc	
tetraedral	- $0,341 \overset{\circ}{\text{Å}}$
octaedral	- $0,238 \overset{\circ}{\text{Å}}$
estructura hcp	
tetraedral	- $0,350 \overset{\circ}{\text{Å}}$
octaedral	- $0,643 \overset{\circ}{\text{Å}}$

En la Tabla IV, se ubican los distintos elementos con sus estructuras y los intermetálicos que forman con el circonio con sus parámetros y tipo de estructura.

En esta tabla se observa que las estructuras mas comunes que forma el circonio con los elementos considerados son:

- 1 - MgCu_2 - La forma con el Co, Fe, Mo, W, y Zn.
- 2 - MgZn_2 - La forma con el Cr, Mn y V.
- 3 - CuAl_2 - La forma con Co, Ga, Ni y Si.
- 4 - Cu_3Au - La forma con Al, Cu y In.
- 5 - Mn_5Si_3 - La forma con Ga y Si.
- 6 - MoSi_2 - La forma con Au y Cu.
- 7 - ClCs - La forma con Co.

Las estructuras del tipo 1 y 2 son las llamadas fases de Laves⁽⁹⁾, que corresponden a una relación R_A/R_B comprendida entre 1,11 y 1,30 como se observa en la Tabla II.

La estructura MgZn_2 es hcp con un apilamiento ABABAB... y la MgCu_2 es bcc con un apilamiento ABCABC....

3.1 - INFLUENCIA DE LOS ALEANTES EN EL PARÁMETRO DE RED.

La información sobre la variación en el parámetro de red en función de la composición está limitada a muy pocos aleantes.

Betterton⁽¹⁰⁾ midió la influencia de Ag, Cd, In, Sn y Sb sobre el parámetro de red en función de la composición, en la fase alfa. La variación del parámetro de red en función del porcentaje de aleante (x) y de la valencia n del soluto, está dado por las expresiones:

$$a = 3,2326 - 0,276 x$$

$$c = 5,1473 - 0,44 x + 0,181 xn - 0,016 x^2 n$$

$$c/a = 1,5923 + 0,056 xn$$

En la Fig.6 se observa un gráfico de la variación de c y de c/a en función de la composición.

En Pearson⁽¹¹⁾ se encuentran datos sobre la variación del parámetro de red con el agregado de Nb, O y N. La influencia de estos elementos se observa en las Figs.7, 8 y 9.

3.2 - ESTRUCTURAS TÍPICAS EN ALEACIONES BINARIAS DE CIRCONIO.

Tipo: $MgCu_2$

FCC - M=8; O_h^7 ; $Fd\bar{3}m$; N°227.

Origen en $\bar{4}3m$, a $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ desde el centro ($\bar{3}m$)

Posiciones equivalentes - $(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

Mg: 8 a $\bar{4}3m$ $(0,0,0); (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Cu: 16 d $\bar{3}m$ $(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8})$

Coordinación - átomos	vecinos	C.N.	distancia
Mg	Cu	12	$(11)^{1/2} a/8$
	Mg	4	$3^{1/2} a/4$
Cu	Cu	6	$2^{1/2} a/4$
	Mg	6	$(11)^{1/2} a/8$

Tipo: $CuAl_2$

b.c. tetragonal - M=4; D_{4h}^{18} ; $I4/m$; N° 140.

Origen y centro ($4/m$)

Posiciones equivalentes $(0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Cu: 4 a 42 $(0,0,\frac{1}{4}; 0,0,\frac{3}{4})$

Al: 8 h mm $(x,\frac{1}{2}+x,0); (\bar{x},\frac{1}{2}-x,0); (\frac{1}{2}+x,\bar{x},0); (\frac{1}{2}-x,x,0)$

Coordinación: átomos vecinos			C.N.	distancias
Cu	Cu	2		$c/2$
	Al	8		$(a^2(\frac{1}{2}-x)^2 + a^2x^2 + \frac{c^2}{16})^{1/2}$
Al	Cu	4		$(a^2(\frac{1}{2}-x)^2 + a^2x^2 + \frac{c^2}{16})^{1/2}$
	Al	1		$(2xa \cdot 2)^{1/2}$
	Al	4		$(4x^2a^2 + \frac{c^2}{4})^{1/2}$
	Al	4		$(\frac{a^2}{4} + a^2(\frac{1}{2}-2x)^2)^{1/2}$

Tipo: MgZn₂

Hexagonal - M=4; D_{6h}⁴; P6₃/mmc; N°194

Origen y centro ($\bar{3}m1$)

Posiciones equivalentes:

Mg: 4 f $\bar{3}m$ $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},z); (\frac{2}{3},\frac{1}{3},z); (\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z); (\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z)$

Zn_I: 2 a $\bar{3}m$ $(0,0,0); (0,0,\frac{1}{2})$

Zn_{II}: 6 h mm $(x,2x,\frac{1}{4}); (2\bar{x},\bar{x},\frac{1}{4}); (x,\bar{x},\frac{1}{4}); (\bar{x},2\bar{x},\frac{3}{4}); (2x,x,\frac{3}{4}); (\bar{x},x,\frac{3}{4})$

Coordinación:	átomo	vecinos	C.N.
Mg		Zn _I	3
		Zn _{II}	3
		Zn _{III}	6
		Mg	1
		Mg	3
Zn _I		Zn _{II}	6
		Mg	6

Zn _{II}	Zn _I	2
	Zn _{II}	2
	Zn _{III}	2
	Mg	2
	Mg	4

Tipo: Cu₃Au

Cubica: M=1; O_h¹; Pm3m; N°221

Origen y centro (m3m)

Posiciones equivalentes:

Au: 1 a m3m (0,0,0)

Cu: 3 c 4/mmm (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$); ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)

Coordinación:	átomo	vecino	C.N.
	Au	Cu	12
	Cu	Au	4
	Cu	Cu	8

Tipo: Mn₅Si₃

Hcp; M=2; D_{6h}³; P₃⁶/ mcm; N°193

Origen y centro: ($\bar{3}$ 1m)

Posiciones equivalentes:

Mn_I: 4 d 32 ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 0); ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, 0); ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$); ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$)

Mn_{II}: 6 g mm (x, 0, $\frac{1}{4}$); (0, x, $\frac{1}{4}$); (x, x, $\frac{1}{4}$); (x, 0, $\frac{3}{4}$); (0, x, $\frac{3}{4}$); (x, x, $\frac{3}{4}$)

Si: 6 g mm

Coordinación:	átomo	vecinos	C.N.
	Mn _I	Mn _I	2
		Si	6
	Mn _{II}	Si	2+1+2
		Mn _{II}	2+4

Si	Mn _I	4
	Mn _{II}	1+2+2
	Si	2

Tipo: MoSi₂

B.C. tetragonal; M=2; D_{4h}¹⁷; I4/mmm; N° 139.

Origen y centro (4/mmm)

Posiciones equivalentes: (0,0,0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

Mo: 2 a 4/mmm (0,0,0)

Si: 4 e 4mm (0,0,z; 0,0, $\bar{z}$)

Coordinación:	átomo	vecinos	C.N.	distancias
	Mo	Si	2	zc
		Si	8	$(\frac{a^2}{2} + (\frac{1}{2} - z)^2 c^2)^{1/2}$
	Si	Mo	1	zc
		Si	1	(1 - 2z) c
		Mo	4	$(\frac{a^2}{2} + (\frac{1}{2} - z)^2 c^2)^{1/2}$
		Si	4	$(\frac{a^2}{2} + (2z - \frac{1}{2})^2 c^2)^{1/2}$

Tipo: CsCl

Cubica; M=1; O_h¹; Pm3m; N° 221.

Origen y centro: (m3m)

Posiciones equivalentes:

Cs: 1 a m3m (0,0,0)

Cl: 1 b m3m ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

Coordinación:	átomo	vecinos	C.N.	distancia
	Cs	Cl	8	$3^{1/2} \frac{a}{2}$
		Cs	6	a
	Cl	Cs	8	$3^{1/2} \frac{a}{2}$
		Cl	6	a

	33%	50%	55%	67%	71%	75%	78%	80%	82%
Au FCC	bctetra. 3.27 MoSi ₂ 11.5		bctetra. 6.96	bctetra. 5.53 MoSi ₂ 8.71		ort.des. 6.06 4.86 4.7	14.25 5.00 4.84		
Mo BCC				fcc 7.60 MgCu ₂					
Mn BCC CUBICA FCC BCC				hcp 5.019 MgZn ₂ 8 ^m 664					
Ni FCC	bctetra. 6.477 CuAl ₂ 5.241	bcort. 3.268 9.987 4.101	bctetra. 9.90 6.63	s.ort. 6.5 10.1 12.9	ort. 4.1 8.1			fcc 6.7064 AuBe ₅	
V BCC				hcp 5.288 MgZn ₂ 8.664					
W BCC				cubica 7.63 MgCu ₂					

TABLE IV

	25%	33%	37%	40%	43%	50%	60%	67%	75%
Al FCC	cubica 4.372 Cu ₃ Au	hcp	hex.	tetra.	hcp	ortorrom.	ortorrom.	ortorrom.	tetra.
								10.42 7.22 4.98	4.013
Co HCP FCC		bc terta. 6.363 CuAl ₂ 5.469				cubioa 3.197 CsCl		fco 6.878 MgCu ₂	
Cu FCC		fc tetra. 4.545 Si ₂ Mo 3.273							tetra.des. 4.550 Cu ₃ Au 3.726
Fe BCC FCC BCC		cubica					fcc 7.06 MgCu ₂	fcc 11.691	
Ge CUBICA	hcp 8.14	tetra. 6.53					ortorrom. 4.303 ZrAl ₂ 18.94		
	7.71	5.38							
In TETRAE DRAL	fcc 4.460 Cu ₃ Au	fc tetra. 4.42				fcc 4.41	hcp		4.385
		4.46							27.23

GA ORTO-	33%	bctetra.	37%	40%	45%	50%	60%	63%	67%
RROM-	6.712	hcp	8.076	tetra.	hcp	3.865	fcortorrom	c.ort.	c.ortorrom.
BICA	CuAl ₂	Mn ₅ Si ₃	U ₃ Si ₂	8.349	8.350	MoB	5.497	7.191	12.89
	5.442	5.472	3.692	3.692	Ti ₅ Ga ₄	20.67	9.444Zr ₂ Al ₃	8.849	4.123
Si CUBICABctetra.							13.755		
	6.612	7.88				ortorrom			ortorrom.
	CuAl ₂	Mn ₅ Si ₃				6.98			3.72
	5.442	5.55				3.78			14.76
Sn FCC	fcctret.					5.30			3.67
	7.645							hcp	ortorrom.
	12.461					ortorrom.			9.55
						7.43			5.63
						5.82			9.90
						5.16			
Zn HCP				tetra.		cubica			fcc
				7.633		3.335			MgCu ₂
				6.965					
Cr BCC									hcp
FCC									MgZn ₂
Sb Rom-	hcp								
boe-	8.4								
dral									
	5.6								

4 - TRANSFORMACIÓN ALFA/BETA.

El circonio puro transforma de la fase alfa a la fase beta a 862°C.

Esta temperatura se ve modificada por el agregado de aleantes, los que dan diagramas comprendidos en la clase III la disminuyen. Para los que se obtienen diagramas de la clase II esta temperatura aumenta.

Se analizó como varia la temperatura de transformación alfa/beta en función del porcentaje de aleante, suponiendo que la separación en el diagrama de equilibrio entre las fases alfa y (alfa+beta) es una línea recta.

Para los elementos que aumentan esta temperatura de transformación, se tabuló la variación producida por el agregado de 1% atómico de aleante:

Entre los elementos que la deprimen, se tabuló la variación producida por el agregado de 0,1% atómico de aleante, salvo el caso del hierro donde el porcentaje considerado es de 0,01% atómico.

Aleante	variación de la temperatura en °C.	Aleante	variación de la temperatura en °C
Al	7,1	Ag	0,5
Cd	2,4	Cr	0,3
Sb	21,6	Fe(x)	2,23
Sn	16,8	Mo	4,1
In	13,8	Nb	12,6
Pb	6,6	Zn	11,2
Bi	1,1	Pt	7,2

4.1 - ESTABILIDAD DE LAS FASES

Considerando las valencias asignadas por Pauling, Uy⁽¹²⁾ fijó un criterio para determinar que elementos estabilizan la fase alfa y cuales la beta.

aleante	valencia	estabiliza	aleante	valencia	estabiliza
Sb	1,56	alfa	Ti	4	beta
Ge	2,56	"	Zn	4,56	"
Sn	2,56	"	V	5	"
Pb	2,56	"	Nb	5	"
Al	3	"	Ta	5	"
Y	3	"	Cu	5,56	"
In	3,56	"	Ag	5,56	"
Cd	4,56	"	Cr	6	"
Si	2,56	ninguna	Mo	6	"
			W, Mn, Fe, Co, Ni	6	"

Otro análisis sobre la estabilidad de las fases fue realizado también por Uy⁽¹³⁾ definiendo un parámetro de estabilización Q_B como:

$$Q_B = \Delta \bar{H}_a - \Delta \bar{H}_b$$

donde $\Delta \bar{H}_a$ es el calor molar de la mezcla en la fase alfa.

$\Delta \bar{H}_b$ es el calor molar de la mezcla en la fase beta.

Asumiendo que Q_B es independiente de la temperatura y de la composición se obtiene para las fracciones molares, la siguiente relación:

$$\frac{X_a}{X_b} = \exp. \left(\frac{-Q_B}{RT} + C \right)$$

El signo algebraico de Q_B , indica cual es la fase estabilizada, si:

$Q_B < 0$, estabiliza la fase alfa ($X_a > X_b$)

$Q_B > 0$, estabiliza la fase beta ($X_a < X_b$)

Estos autores estudiaron también el efecto de la valencia y de la diferencia de tamaños atómicos sobre el Q_B .

El oxígeno y el nitrógeno son estabilizadores alfa. Estos elementos llevan la temperatura de transformación de la fase alfa por sobre la temperatura de la fase beta.

En cambio el hidrógeno actúa como estabilizador beta.

4.2 - RETENCIÓN DE LA FASE BETA.

La retención de la fase beta fue estudiada en aleaciones de circonio con V, Re, Mo, Nb y U.

Las concentraciones mínimas requeridas para retener beta fueron:

9%at. U; 14% at. Nb; 4,9% at. Mo. La retención del 100% de beta no fue posible en aleaciones con V y Re.

5 - DATOS TERMODINÁMICOS

Los datos termodinámicos son muy limitados, sobre todo en los referentes a los calores de formación de las fases intermedias.

Kubaschewski⁽¹⁴⁾ tabuló los datos existentes para materiales nucleares:

compuesto	H_f	temp.	S_f	temp.	G_f	temp.	G_f	temp.
	$\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	°K	$\frac{\text{Kcal.}}{\text{mol}}$	°K	$\frac{\text{Kcal.}}{\text{mol}}$	°K	$\frac{\text{Kcal.}}{\text{mol}}$	°K
ZrBe ₂	15.4-3.0	1300	(2.1)	1300	12.63	1300		
ZrFe ₂	(17.7)	1023	(-5.2)	1023	23.0	1023		

Zr ₆ Si ₅	20.4-2.5	298						
ZrZn	(23.3)	298	(15.5)	298	15.4	773	7.4	1173
ZrZn ₂	(30.5)	298	(16.2)	298	21.7	773	11.5	1173
ZrAl ₂	32.0-2.5	600			40.7	1013		
ZrSi	35.4-4.0	298						
ZrSi ₂	35.7-6.0	298						
ZrZn ₃	(37.7)	298	(22.5)	298	27.2	773	13.7	1173
ZrZn ₆	(44.7)	298	(28.0)	298	32.5	773	19.0	1023
Zr ₂ Si	50.0-5.0	298						
ZrZn ₁₄	(55.3)	298	(35.7)	298	33.9	773		
ZrBe ₅	(59.75)	1300	(24.3)	1300	18.2	1300		
ZrBe _{8.5}	(87)	1300	(35)	1300	41.0	1300		
Zr ₅ Si ₃	146.4-15.0	298						
ZrBe ₁₃	(167)	1300	(85)	1300	65.5	1300		
Zr ₂ Al ₃					64.0	1013		
Zr ₄ Al ₃					73.0	1013		

Wicks⁽¹⁵⁾ recopiló datos termodinámicos para distintos elementos y para los compuestos con oxígeno, nitrógeno, carbono y los halógenos.

Circonio

T.P. 1135 °K M.P. 2125 °K

H_T = 920 calorías por átomo.

H_M = (5500) calorías por átomo.

Zona I (alfa) (298°K - 1135°K)

$$C_p = 6.83 + 1.12 \times 10^{-3} T - 0.87 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$F_T - H_{298} = -2380 - 6.83 T \ln T - 0.56 \times 10^{-3} T^2 + 0.43 \times 10^{-5} T^{-1} + 37.25 T$$

$$H_T - H_{298} = -2380 + 6.83 T + 0.56 \times 10^{-3} T^2 + 0.87 \times 10^{-5} T^{-1}$$

Zona II (beta) (1135 °K - 2133°K)

$$C_p = 7.27$$

$$H_T - H_{298} = -1170 + 7.27 T$$

$$F_T - H_{298} = -1170 - 7.27 T \ln T + 38.67 T$$

Dioxido de circonio

$$H_{298}^{\circ} = -261500 \text{ calorías por mol.}$$

$$S_{298} = 12.12 \text{ eu}$$

$$T.P. = 1478 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$H_T = 1420 \text{ calorías por mol.}$$

$$M.P. = 2950 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$H_M = 20800 \text{ calorías por mol}$$

$$B.P. = 4570^{\circ}\text{K}$$

Zona I (alfa) (298°K- 1478°K)

$$C_p = 16.64 + 1.80 \times 10^{-3} T - 3.36 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$H_T - H_{298} = -6160 + 16.64 T + 0.90 \times 10^{-3} T^2 + 3.36 \times 10^{-5} T^{-1}$$

Zona II (beta) (1478°K - 2100°K)

$$C_p = 17.80$$

$$H_T - H_{298} = -4267 + 17.80 T$$

FORMACION:



Zona I (298°K - 1135 °K)

$$C_p = 2.65 - 0.32 \times 10^{-3} T - 2.09 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$H_T = -262960 + 2.65 T - 0.16 \times 10^{-3} T^2 + 2.09 \times 10^{-5} T^{-1}$$

$$F_T = -262960 - 2.65 T \ln T + 0.16 \times 10^{-3} T^2 + 1.040 \times 10^{-3} T^{-1} + 65.0 T$$

Zona II (1135°K - 1478 °K)

$$C_p = 2.21 + 0.80 \times 10^{-3} T - 2.96 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$H_T = -264360 + 2.21 T + 0.40 \times 10^{-3} T^2 + 2.96 \times 10^{-5} T^{-1}$$

$$F_T = -264360 - 2.21 T \ln T - 0.4 \times 10^{-3} T^2 + 1.48 \times 10^{-5} T^{-1} + 63.5 T$$

Zona III (1478°K - 2100°K)

$$C_p = 3.37 - 1.00 \times 10^{-3} T + 0.40 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$H_T = -262400 + 3.37 T - 0.50 \times 10^{-3} T^2 - 0.40 \times 10^{-5} T^{-1}$$

$$F_T = -262400 - 3.37 T \ln T + 0.50 \times 10^{-3} T^2 - 0.20 \times 10^{-5} T^{-1} + 69.44 T$$

Carburo de circonio.

$$H_{298}^{\circ} = -44.100 \text{ cal./mol}$$

$$S_{298} = (8.5) \text{ eu}$$

$$F_{298}^{\circ} = (-43.450) \text{ cal/mol}$$

$$M.P. = 3.805 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

Nitruros de circonio

$$H_{298}^{\circ} = -87300 \text{ calorías por mol.}$$

$$S_{298} = 9.29 \text{ eu}$$

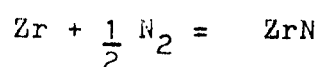
$$M.P. = 3255 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

Zona I (298°K - 1700°K)

$$C_p = 11.0 + 1.68 \times 10^{-1} T - 1.72 \times 10^5 T^{-2}$$

$$H_T - H_{298} = -3930 + 11.0 T + 0.84 \times 10^{-3} T^2 + 1.72 \times 10^5 T^{-1}$$

Formación:



Zona I (298°K - 1135°K)

$$C_p = 0.94 + 0.05 \times 10^{-3} T - 0.85 \times 10^5 T^{-2}$$

$$H_T = -87870 + 0.94 T + 0.025 \times 10^{-3} T^2 + 0.85 \times 10^5 T^{-1}$$

$$F_T = -87870 - 0.94 T \ln T - 0.025 \times 10^{-3} T^2 + 0.42 \times 10^5 T^{-1} + 28.77 T$$

Zona II (1135°K - 1700°K)

$$C_p = 0.40 + 1.17 \times 10^{-3} T - 1.72 \times 10^5 T^{-2}$$

$$H_T = -89100 - 0.40 T + 0.58 \times 10^{-3} T^2 + 1.72 \times 10^5 T^{-1}$$

$$F_T = -89100 - 0.40 T \ln T - 0.58 \times 10^{-3} T^2 + 0.86 \times 10^5 T^{-1} + 28.0 T$$

Sobre la termodinámica de las aleaciones binarias de circonio existen un conjunto de trabajos realizados por Frye, J.H.; Betterton, J.O. y Easton, D.S. (Ref.16), en los sistemas Zr-Ag, Zr-In, Zr-Sn, Zr-Sb y Zr-Cd.

Es posible estimar el tipo de diagrama que pueden formar dos metales, considerando el tamaño de los átomos, los calores de sublimación a 25°C y un pequeño término de corrección que contiene las electronegatividades, Kubaschewski (14).

Los diagramas se agrupan en regiones de un gráfico de:

$$\frac{R_A - R_B}{\frac{1}{2} (R_A - R_B)} \quad \text{vs.} \quad \frac{L_A - L_B}{\frac{1}{2} (L_A - L_B)} + (E_A - E_B)^2$$

donde R_A y R_B son los radios atómicos.

L_A y L_B los calores de sublimación a 25°C.

E_A y E_B las electronegatividades.

En la Fig.10 se observa como se ubican las aleaciones binarias de circonio.

INDICE

1. - Clasificación de los diagramas binarios de aleaciones de circonio.
 - 1.1 - Clase a la cual pertenecen los diagramas, según el grupo de la Tabla Periódica en el cual se encuentra el aleante.
 - 1.2 - Relación entre las propiedades de los elementos y la clasificación de los diagramas.
2. - Valencia de los distintos elementos.
3. - Analisis de las estructuras.
 - 3.1 - Influencia de los aleantes en el parámetro de red.
 - 3.2 - Estructuras típicas en aleaciones binarias de circonio.
4. - Transformación alfa/ beta.
 - 4.1 - Estabilidad de las fases.
 - 4.2 - Retención de la fase beta.
5. - Datos termodinámicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Hansen, M. y Anderko, K. - Constitution of Binary Alloys. Mc Graw - Hill (1958).
- 2 - Elliott, R. - Constitution of Binary Alloys. First Supplement - Mc Graw - Hill. (1965).
- 3 - Shunk, F. - Constitution of Binary Alloys. Second Supplement - McGraw - Hill. (1969).
- 4 - Pulitsin, N. - Physics of Metals and Metallography. Vol 18, 1969, 85.-
- 5 - Tendler, R.; Santos, E.; Abriata, J.; Varotto, C.F. - Thermodynamics of Nuclear Materials 1974, Vol. II, IAEA 1975, 71.
- 6 - Subhash Chandra Panda And Suraj Bhan - Z. Metallkunde, Bd. 64, 1973, H-11
- 7 - Pauling, L. - The Nature of the Chemical Bond, New York, Cornell University, 1960.
- 8 - Hume - Rothery, W - Progress in Mat. Science. Vol 13, N°5, 1967.
- 9 - Rudman, P.; Stringer, J.; Jaffee, R.; Phase Stability in Metal And Alloys. McGraw-Hill. 1967.
- 10 - Betterton, J.; Easton, D. - J. Metals, 13, 1961, 36.
- 11 - Pearson, W. B. - A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. New York, The Mac Millan Co., 1958
- 12 - Uy, J.C. and Burr, A. - AIME, vol 224, 1962, 204.
- 13 - Uy, J.C. and Burr, A. - AIME, Vol 236, 1966, 1009.
- 14 - Kubaschewky, D. - Proc. of A Symposium on the Thermodynamics of Nuclear Materials, Viena, 1967, 685.
- 15 - Wicks, C.E.; Brock, F.E.- Bureau of Mines, Bulletin 605, 1963.
- 16 - Frye, J.H.; Betterton, J.; Easton, D.- Acta Met., Vol 20, 1972, 1183.
- 17 - Douglas, D. - The Metallurgy of Zr. IAEA, 1971.

CLASE	GRUPO		
	1	2	3
I			
II			
III			

Fig.1a

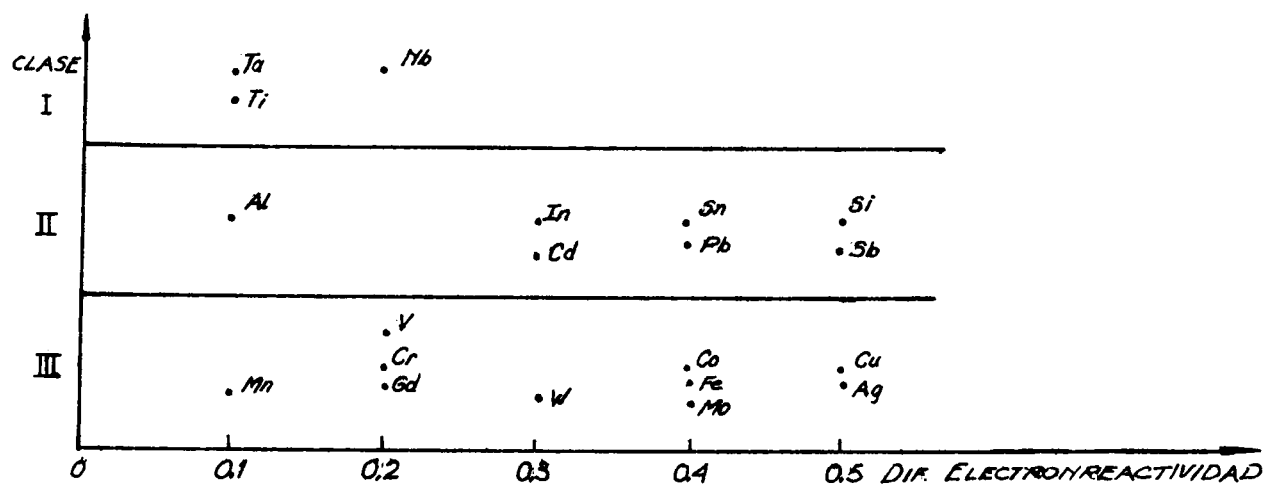


Fig. 2

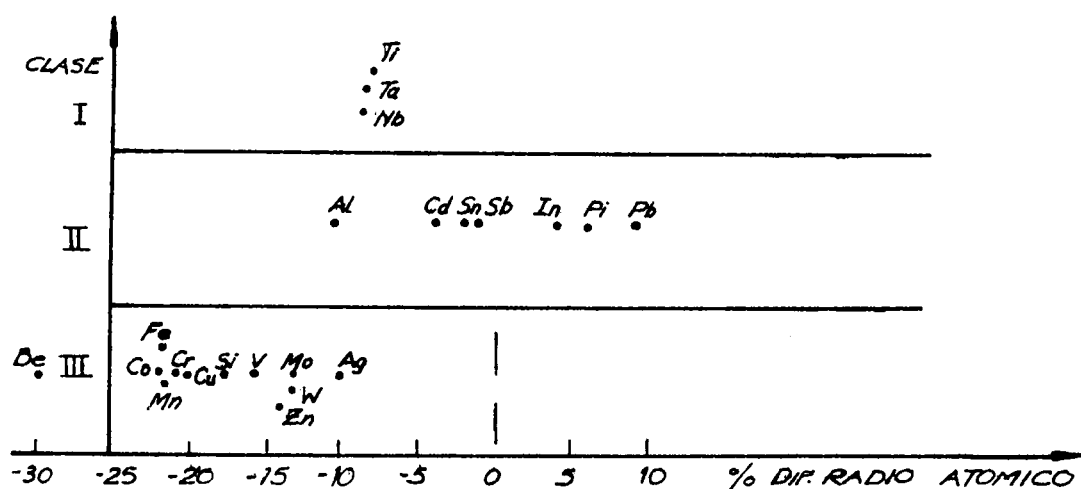


Fig. 3

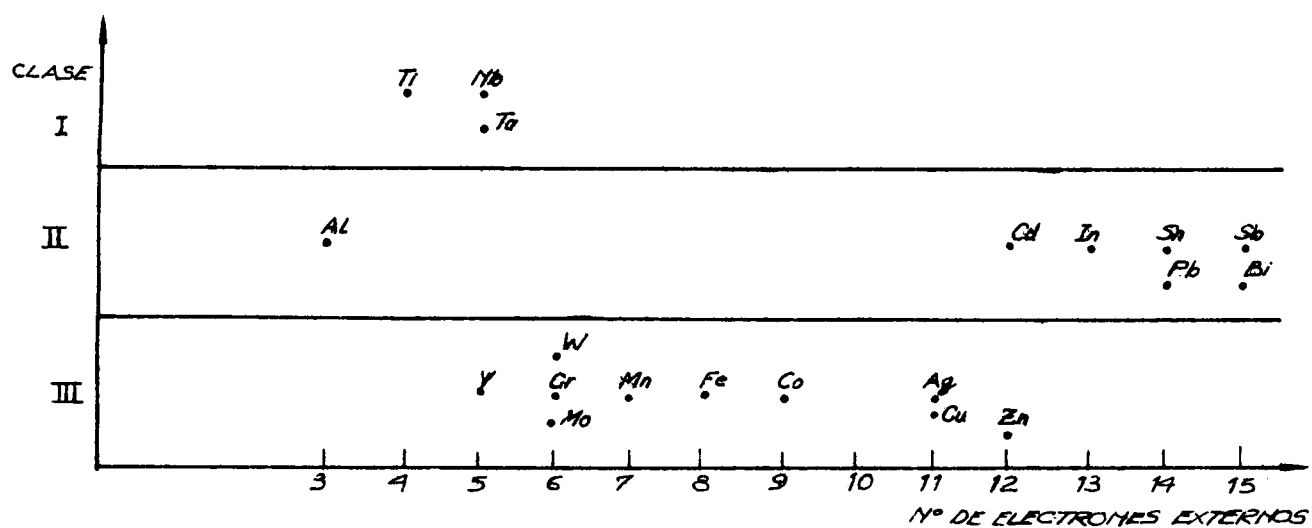


Fig. 4

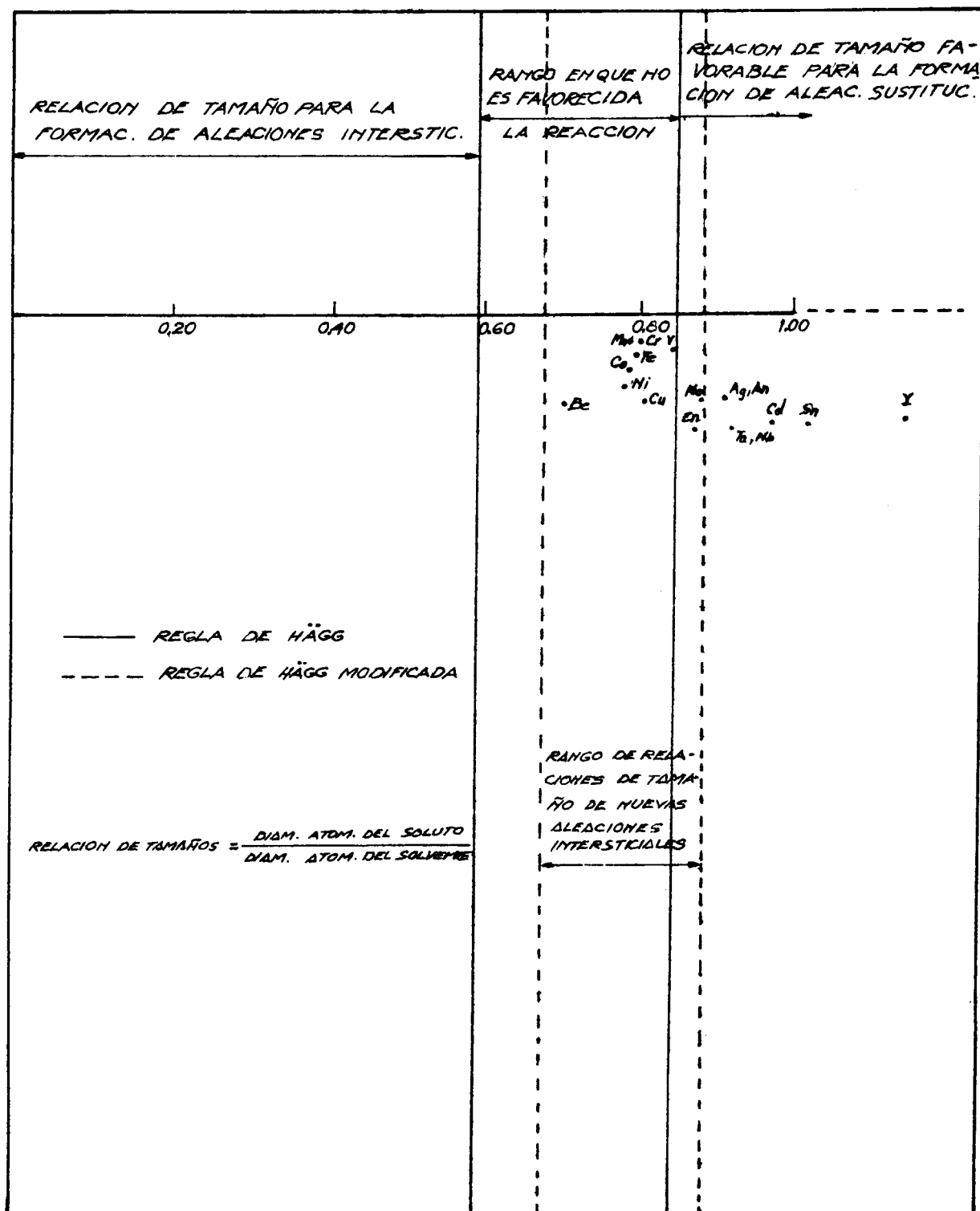


Fig.5

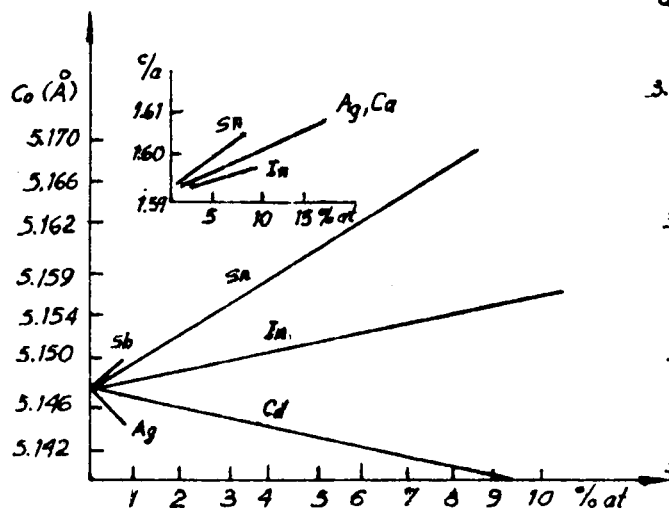


Fig. 6

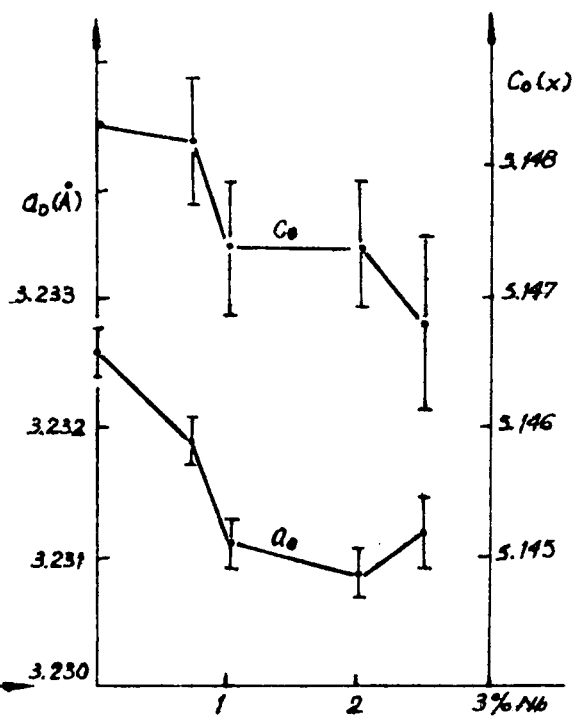


Fig. 7

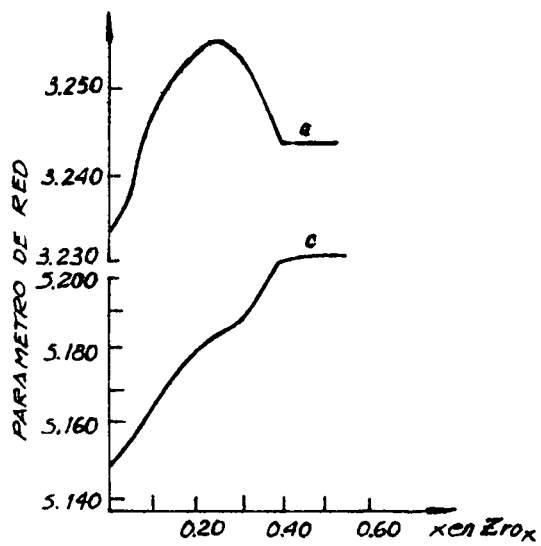


Fig. 8

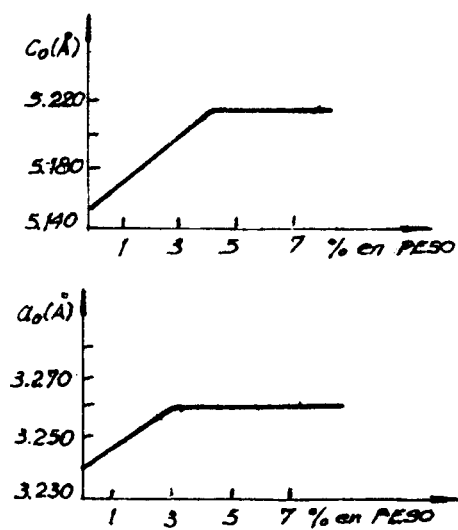


Fig. 9

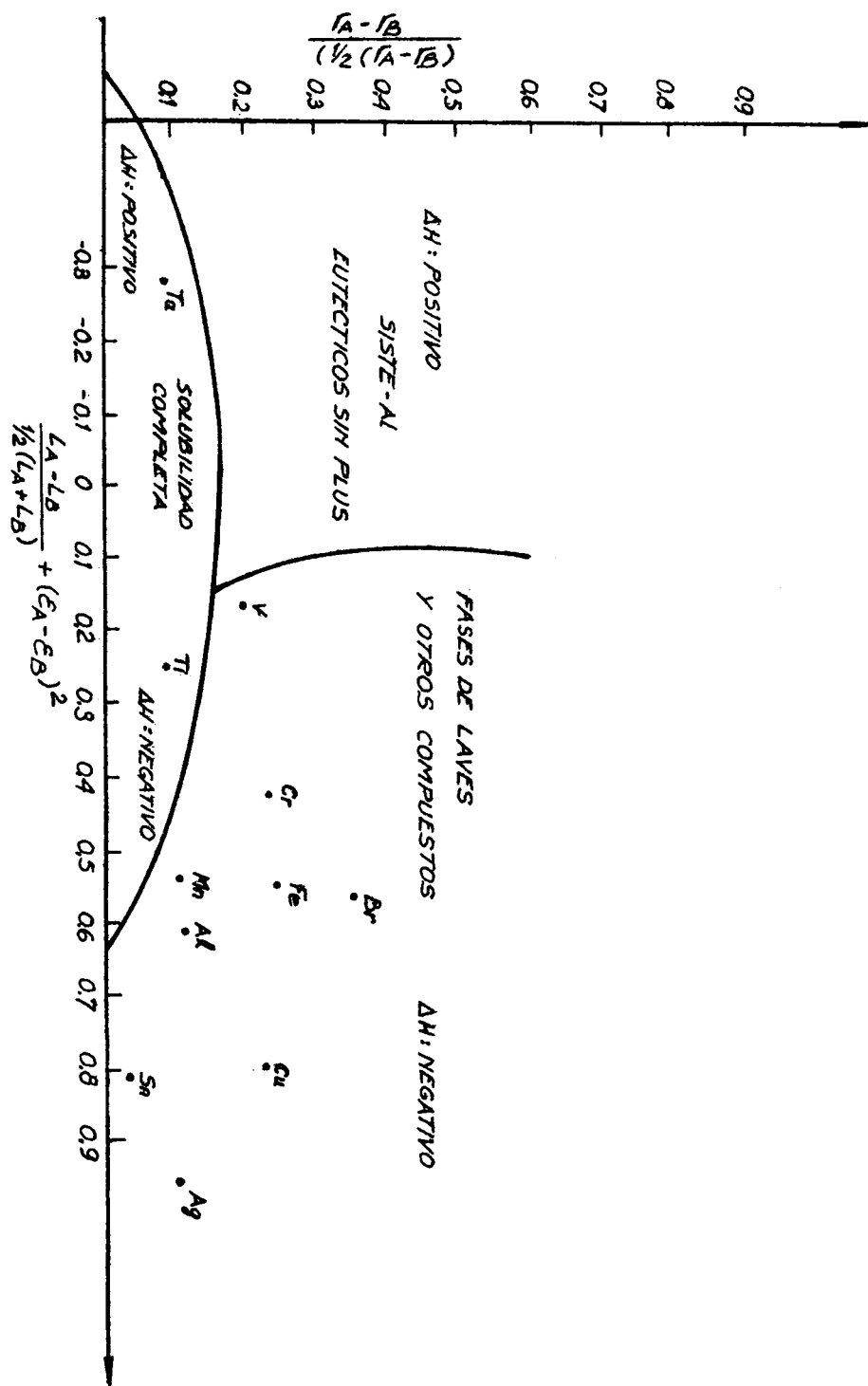


Fig.10